

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



DEGRADACION FOTOASISTIDA DE COLORANTES  
ORGANICOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL  
USANDO MATERIALES CERAMICOS AVANZADOS

Por

MARIA ELENA MEZA DE LA ROSA

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con especialidad en  
Ingeniería Ambiental

MAYO 2008

**T**

**TD477**

**M4**

**2008**

**c.1**

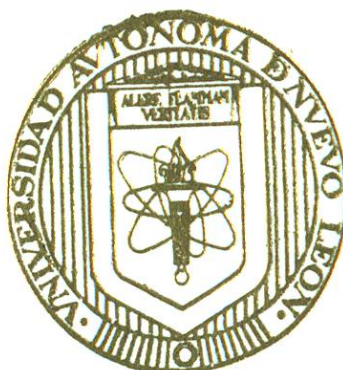




1090015741

# UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



T  
TD477  
M4  
2008  
c.1

DEGRADACION FOTOASISTIDA DE COLORANTES  
ORGANICOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL  
USANDO MATERIALES CERAMICOS AVANZADOS

Por

MARIA ELENA MEZA DE LA ROSA

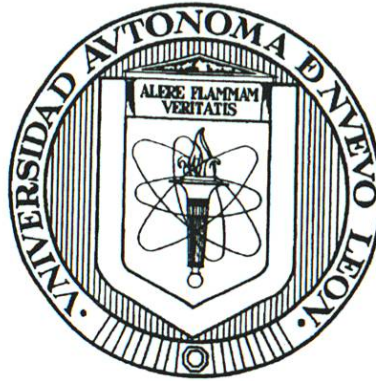
Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con especialidad en  
Ingeniería Ambiental

MAYO 2008



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**DEGRADACIÓN FOTOASISTIDA DE COLORANTES ORGÁNICOS  
PRESENTES EN AGUA RESIDUAL USANDO MATERIALES  
CERÁMICOS AVANZADOS**

**Por**

**MARÍA ELENA MEZA DE LA ROSA**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Ingeniería Ambiental**

**Mayo, 2008**



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ**

**Sub-Director de Estudios de Posgrado  
de la Facultad de Ingeniería Civil**

**P r e s e n t e.-**

Distinguido Dr. Valdez:

Por este medio comunico a usted, que la **LQI. MARÍA ELENA MEZA DE LA ROSA**, pasante de la maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis titulado: **“DEGRADACIÓN FOTOASISTIDA DE COLORANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL USANDO MATERIALES CERÁMICOS AVANZADOS”**, por lo que no tengo inconveniente en solicitar a Usted que amablemente gire las instrucciones necesarias para dar paso a los trámites correspondientes para atender la solicitud de Examen de Grado de la LQI. De la Rosa con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra Institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus apreciables órdenes.

**A T E N T A M E N T E**

*“Alere Flammam Veritatis”*

**Monterrey, N. L., a 16 de mayo de 2008**

---

**DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ**  
**DIRECTOR DE TESIS**





# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

## COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesista: MARÍA ELENA MEZA DE LA ROSA

Tema de la tesis: DEGRADACIÓN FOTOASISTIDA DE COLORAN-  
TES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL USANDO  
MATERIALES CERÁMICOS AVANZADOS.

Este documento certifica la corrección definitiva  
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico,  
metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

(Ninguna)

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez

**Dr. Pedro I. Valdez tamez**  
Subdirector de estudios de posgrado e investigación

Ciudad Universitaria, a 19 de mayo de 2008





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Oficio EM-51/2008

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ**

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

Facultad de Ingeniería Civil, UANL

Presente.-

Distinguido Dr. Valdez:

En atención a su oficio con fecha 17 de abril del presente año, en el cual me informa que he sido designada como Evaluadora de la tesis titulada: ***"Degradación Fotoasistida de Colorantes Orgánicos Presentes en Agua Residual Usando Materiales Cerámicos Avanzados"*** que presenta la alumna **L.Q.I. Ma. Elena Meza de la Rosa**, como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, comunico a usted que he leído y evaluado la calidad de dicha tesis, considerándola como **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración al respecto.

**ATENTAMENTE**

**"Alere Flammam Veritatis"**

**Ciudad Universitaria a 9 de mayo del 2008**

**DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA**

**Jefe del Departamento de Ecomateriales y Energía**

**Investigadora Nacional Nivel 3**



**Aniversario**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN





**UANL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**Dr. Pedro L. Valdez Támez**  
**Subdirector de Estudios de Postgrado**  
**de la Facultad de Ingeniería Civil**  
**Universidad Autónoma de Nuevo León**

En atención al oficio que me ha hecho llegar informándome que he sido asignado evaluador de la Tesis del trabajo **"Degradación Fotoasistida de colorantes orgánicos presentes en agua residual usando materiales cerámicos avanzados"**, el cual es presentado por la **Licenciada en Química Industrial Maria Elena Meza de la Rosa**, como requisito para tener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Una vez que he leído y evaluado el trabajo, me permito comentarle que el documento cumple con las características de una tesis además de reconocer la calidad científica de los resultados. Por lo tanto, no tengo ningún inconveniente para que este documento quede **APROBADO**.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

**ATENTAMENTE**  
**ALERE FLAMMAM VERITATIS**  
**Cd. Universitaria a 12 de Mayo del 2008.**

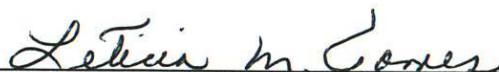


**Dr. Arquímedes Cruz López**  
**Profesor Investigador de Tiempo Completo**



**“DEGRADACIÓN FOTOASISTIDA DE COLORANTES  
ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL USANDO  
MATERIALES CERÁMICOS AVANZADOS”**

Aprobación de la tesis:



---

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA  
Evaluador



---

DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ  
Evaluador



---

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ  
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación





# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**ING. LAZARO VARGAS GUERRA**

Director del Departamento de Escolar y de  
Archivo de la UANL  
PRESENTE.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la **L.Q.I. MARÍA ELENA MEZA DE LA ROSA**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,  
"ALERE FLAMAM VERITATIS"  
Cd. Universitaria a 20 de Mayo del 2008.

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.**  
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.  
Rtp.

*A mis padres y hermano*

*con todo mi cariño y admiración...*

*"Bien o mal, todo sale" ÑVIP.*

## *AGRADECIMIENTOS*

*Vaya mi especial agradecimiento a los directivos de la Facultad de Ingeniería Civil que hicieron posible mi formación como maestra en ciencias.*

*Agradezco también el apoyo del Dr. Isaías Juárez Ramírez, para la adecuada realización de esta investigación. Además de ser mi asesor siempre será mi amigo, a pesar de toda adversidad. También les agradezco a todas aquellas personas que amablemente me guiaron en el inicio de la misma, Dra. Lore y Dr. Azael. Igualmente, le agradezco al Dr. Arquímedes por respetar y confiar en mi trabajo.*

*Agradezco a la Dra. Leticia M. Torres Guerra su apoyo en todos los aspectos para incursionar en el mundo científico y por ayudarme a desarrollar habilidades que pensé que no tenía. También por enseñarme a tener el carácter necesario para enfrentar cualquier situación adversa.*

*Gracias de todo corazón a mis hermanos, amigos, compañeros y colegas; la raza del Departamento de Ecomateriales y Energía: Xio, Lili, Kari, Checo, Pancho y Mike por su amistad, consejos y algo más que nadie podría comprender. Espero que mi trabajo les sea de utilidad y tomen lo bueno de él y aprendan de los errores que cometí, no solo como profesionista sino también como ser humano.*

*Gracias a mi alma gemela, Fermín, por su amor, comprensión y apoyo durante estos años de estudio. Gracias por sacrificar parte de nuestro tiempo.*

*Mi mayor agradecimiento a mis papás: José Meza y María Elena de la Rosa, por el esfuerzo constante para brindarme una buena educación. Gracias por su amor y confianza, nunca los defraudaré. Su esfuerzo ha dado frutos y no dudo en retribuirlos. También te agradezco a ti Pepe, por ayudarme, por escucharme y cuidarme. Los quiero, familia.*

*Por último, gracias a quien siempre ha sido el primero y ha estado presente en mi corazón desde el día en que fui creada: Dios. Señor, por todo lo que has hecho por mí, simplemente gracias.*

*Nena*



# RESUMEN

**María Elena Meza de la Rosa**

**Fecha de Graduación: Mayo, 2008**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ingeniería Civil**

**Título del Estudio: DEGRADACIÓN FOTOASISTIDA DE COLORANTES  
COLORANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUA  
USANDO MATERIALES CERÁMICOS AVANZADOS**

**Número de páginas: 158**

**Candidato para el grado de Maestría  
en Ciencias con especialidad en  
Ingeniería Ambiental**

**Área de Estudio: Ingeniería Ambiental**

**Propósito y Método del Estudio:** La investigación sobre tratamientos de aguas residuales se ha intensificado con el propósito de encontrar un método amigable con el medio ambiente, más eficaz y capaz de erradicar la contaminación a bajo costo. En esta investigación se plantea el proceso fotocatalítico, como una opción prometedora para estos fines; ya que tiene la ventaja de emplear luz visible (luz solar) o ultravioleta para activar un sólido cerámico semiconductor, llamado fotocatalizador, para llevar a cabo reacciones de degradación de los contaminantes presentes en agua, el suelo y el aire. Además, se busca emplear un método alternativo de síntesis como es el sol-gel, que es un método de química suave que permite controlar el tamaño de partícula para tener un producto final en escala nanométrica y con propiedades texturales idóneas para realizar un buen desempeño fotocatalítico. En este proyecto se prepararán los compuestos con estructura tipo perovskita simple, de fórmula general  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ), mediante reacción en estado sólido y por el método sol-gel, en dos diferentes pH ( $\text{pH} = 7$  y  $9$ ) y se compararán sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de los contaminantes orgánicos dañinos presentes en el agua residual, como es el caso de los colorantes: rodamina B y azul de metileno, utilizando luz ultravioleta y visible. Adicionalmente, se buscará incrementar la actividad fotocatalítica realizando el dopaje con 1% molar de La, Sm, Nd e Y en cada uno de los compuestos. Finalmente, se pretende encontrar una relación clara entre la estructura cristalina y las propiedades fotocatalíticas, para manipular la estructura en función de la eficiencia fotocatalítica que se desee obtener.

**Contribuciones y Conclusiones:** Mediante el método de síntesis sol-gel se logró obtener, por primera vez, las familias de óxidos  $\text{NaMO}_3\text{:A}$  ( $M = \text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ;  $A = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Y}$ ) con estructura ortorrómbica a temperaturas bajas,  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . Estos óxidos corresponden a sólidos formados por nanopartículas con estructura tipo perovskita, los cuales presentaron tamaños menores que 50 nm. Además, se determinó que la mejor eficiencia fotocatalítica en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos (Azul de Metileno y Rodamina B) presentes en agua residual, bajo radiación UV la presentan las nanopartículas de  $\text{NaTaO}_3\text{:A}$  ( $A = \text{Sm}, \text{La}, \text{Nd}$  e  $\text{Y}$ ), debido a que la presencia de pequeñas concentraciones de La, Sm, Nd e Y, retardaron la cristalización de la fase  $\text{NaTaO}_3$  en el siguiente orden:  $\text{Sm} < \text{La} < \text{Nd} < \text{Y}$ , obteniendo materiales con mayor área superficial específica; mientras que la familia de óxidos que contienen niobio,  $\text{NaNbO}_3\text{:A}$  ( $A = \text{Sm}, \text{La}, \text{Nd}$  e  $\text{Y}$ ), presentaron una baja actividad fotocatalítica, con valores de tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) mayores que 1000 minutos, debido a que su síntesis se vio afectada por la presencia de una fase secundaria,  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ , la cual apareció en pequeña proporción. En general, la presencia del agente dopante (La, Sm, Nd e Y)

favorece la actividad fotocatalítica de la fase  $\text{NaTaO}_3$  en la degradación de colorantes orgánicos; esto, al ser comparados con la fase sin dopar sintetizados por sol-gel. Adicionalmente, como producto de este trabajo, se publicó un artículo científico, otro se encuentra en proceso de evaluación en una revista internacional y con este tema se participó en siete congresos internacionales.



**FIRMA DEL ASESOR:** \_\_\_\_\_

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN . . . . .	1
1.1 Aspectos generales del agua . . . . .	1
1.2 Contaminación del agua . . . . .	4
1.2.1 Tratamiento de agua residual en México . . . . .	5
1.3 La fotocatalisis heterogénea . . . . .	7
1.4 Materiales semiconductores . . . . .	12
1.5 Compuestos utilizados para pruebas fotocatalíticas . . . . .	19
1.5.1 Rodamina B . . . . .	20
1.5.2 Azul de metileno . . . . .	23
1.6 Hipótesis . . . . .	25
1.7 Objetivos . . . . .	26
1.7.1 Objetivo general . . . . .	26
1.7.2 Objetivos particulares . . . . .	26
2. MÉTODO EXPERIMENTAL . . . . .	29
2.1 Síntesis . . . . .	29
2.1.1 Síntesis de $\text{NaMO}_3$ (M = Ta y Nb) por reacción en estado sólido . . . . .	31
2.1.2 Síntesis de $\text{NaMO}_3$ (M = Ta y Nb) por el método Sol-Gel . . . . .	32
2.1.3 Síntesis de $\text{A:NaMO}_3$ (M = Ta y Nb; A = La, Sm, Nd e Y) por reacción en estado sólido . . . . .	35
2.1.4 Síntesis de $\text{A:NaMO}_3$ (M = Ta y Nb; A = La, Sm, Nd e Y) por el método Sol-Gel . . . . .	35



Capítulo	Página
2.2 Caracterización . . . . .	36
2.2.1 Difracción de rayos X en polvos (XRD) . . . . .	36
2.2.2 Caracterización estructural por microscopía electrónica . . . . .	37
2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) . . . . .	38
2.2.4 Análisis térmico (DTA/TGA) . . . . .	39
2.2.5 Fisisorción de gas Nitrógeno ( $N_2$ ) . . . . .	40
2.2.6 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) . . . . .	41
2.2.7 Análisis de desorción a temperatura programada (TPD) . . . . .	43
2.3 Pruebas fotocatalíticas . . . . .	44
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN . . . . .	48
3.1 Síntesis y caracterización de $NaTaO_3$ dopado con La, Sm, Nd e Y . . . . .	48
3.1.1 Análisis por difracción de rayos X en polvos (XRD) . . . . .	49
3.1.2 Caracterización estructural por microscopía electrónica . . . . .	60
3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) . . . . .	64
3.1.4 Análisis térmico (DTA/TGA) . . . . .	66
3.1.5 Fisisorción de gas Nitrógeno ( $N_2$ ) . . . . .	68
3.1.6 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) . . . . .	69
3.1.7 Análisis de desorción a temperatura programada (TPD) . . . . .	71
3.2 Pruebas fotocatalíticas de $NaTaO_3$ dopados con La, Sm, Nd e Y . . . . .	73
3.2.1 Degradación de rodamina B . . . . .	73
3.2.1.1 Cinética de la reacción de degradación de RB . . . . .	82
3.2.2 Degradación de azul de metileno . . . . .	87
3.2.2.1 Cinética de la reacción de degradación de AM . . . . .	94
3.3 Síntesis y caracterización de $NaNbO_3$ dopados con La y Sm . . . . .	99
3.3.1 Análisis por difracción de rayos X en polvos (XRD) . . . . .	100
3.3.2 Análisis térmico (DTA/TGA) . . . . .	104
3.3.3 Fisisorción de gas Nitrógeno ( $N_2$ ) . . . . .	106

Capítulo	Página
3.3.4 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) . . . . .	107
3.4 Pruebas fotocatalíticas de $\text{NaNbO}_3$ dopados con La y Sm. . . . .	109
3.4.1 Degradación de rodamina B . . . . .	109
3.5 Síntesis y caracterización de $\text{NaTaO}_3$ y $\text{NaNbO}_3$ . . . . .	113
3.5.1 Análisis por difracción de rayos X en polvos (XRD) . . . . .	113
3.5.2 Caracterización estructural por microscopía electrónica . . . . .	118
3.5.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) . . . . .	120
3.5.4 Análisis térmico (DTA/TGA) . . . . .	122
3.5.5 Fisisorción de gas Nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) . . . . .	123
3.5.6 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) . . . . .	126
3.6 Pruebas fotocatalíticas de $\text{NaTaO}_3$ y $\text{NaNbO}_3$ . . . . .	127
3.6.1 Degradación de rodamina B . . . . .	128
3.6.2 Degradación de azul de metileno . . . . .	132
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES . . . . .	137
REFERENCIAS . . . . .	141
APÉNDICES . . . . .	155

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Fases presentes en los tantalatos dopados preparados por sol-gel a pH 7 . . . . .	53
II. Porcentaje de degradación de RB, utilizando tantalatos dopados con La y Sm sintetizados por sol-gel tanto a pH 7 como a pH 9 .	81
III. Valores de $k$ y $t_{1/2}$ de la degradación de AM, utilizando tantalatos dopados, sintetizados por sol-gel a pH 7 y calcinados a 800°C y por estado sólido . . . . .	98
IV. Fases presentes en los niobatos dopados con La y Sm, preparados por sol-gel a pH 7 y 9 . . . . .	104
V. Resumen de las fases identificadas en las muestras de $\text{NaMO}_3$ ( $M = \text{Ta}$ y $\text{Nb}$ ) sintetizadas por sol-gel a pH 7 y estado sólido . . . . .	118
VI. Comparación entre áreas superficiales específicas de $\text{NaTaO}_3$ y $\text{Sm-NaTaO}_3$ sintetizados por sol-gel a pH 7 . . . . .	126
VII. Parámetros cinéticos de la degradación de rodamina B con $\text{NaMO}_3$ ( $M = \text{Ta}$ y $\text{Nb}$ ) sintetizados por sol-gel . . . . .	132
VIII. Parámetros cinéticos de la degradación de AM con $\text{NaTaO}_3$ y dopado con La y Sm . . . . .	135
IX. Parámetros de celda de $\text{NaTaO}_3$ dopado con La, Sm, Nd e Y preparados por sol-gel (SG) y estado sólido (ES) . . . . .	156
X. Análisis EDS de $\text{NaTaO}_3$ dopado con La, Sm preparados por sol-gel a pH 7 (SG) y por estado sólido (ES) . . . . .	157



## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. El ciclo del agua . . . . .	2
2. Estimación de la distribución del agua en la Tierra . . . . .	3
3. Esquema del proceso fotocatalítico . . . . .	8
4. Esquema de la conversión del agua en hidrógeno como fuente alterna de energía . . . . .	11
5. Estructura cristalina de los compuestos tipo perovskita simple de fórmula general $ABO_3$ . . . . .	14
6. Estructuras cristalinas de los tantalatos de metales alcalinos con estructura tipo perovskita, de fórmula general: $ATaO_3$ ( $A = Li, Na, K$ ) . . . . .	15
7. Estructura tipo perovskita laminar de $Sr_2M_2O_7$ ( $M = Ta$ y $Nb$ ) y el desplazamiento del ion metálico $M^{5+}$ en los octaedros que forman las estructuras . . . . .	17
8. Estructura química de la rodamina B . . . . .	20
9. Estructura química del azul de metileno . . . . .	23
10. Esquema del proceso cerámico tradicional, reacción en estado sólido . . . . .	32
11. Equipo utilizado para la síntesis de $NaMO_3$ ( $M = Ta$ y $Nb$ ) por el método sol-gel . . . . .	33
12. Esquema del proceso sol-gel . . . . .	34
13. Difractogramas de rayos X del compuesto de $NaTaO_3$ dopado con La y sintetizado por sol-gel a pH 7 . . . . .	49

Figura	Página
14. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaTaO}_3$ dopado con Sm sintetizado por sol-gel a pH 7 . . . . .	50
15. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaTaO}_3$ dopado con Nd sintetizado por sol-gel a pH 7 . . . . .	51
16. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaTaO}_3$ dopado con Y sintetizado por sol-gel a pH 7 . . . . .	52
17. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaTaO}_3$ dopado con La sintetizado por sol-gel a pH 9 . . . . .	55
18. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaTaO}_3$ dopado con Sm sintetizado por sol-gel a pH 9 . . . . .	56
19. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaTaO}_3$ dopado con Nd sintetizado por sol-gel a pH 9 . . . . .	57
20. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaTaO}_3$ dopado con Y sintetizado por sol-gel a pH 9 . . . . .	57
21. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaTaO}_3$ dopado con a) La, b) Sm, c) Nd e d) Y sintetizado por estado sólido a 850 °C . . . . .	59
22. Micrografías SEM de $\text{NaTaO}_3$ dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 7 y calcinado a: a) 600°C y b) 800°C . . . . .	60
23. Micrografías SEM de $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7 y calcinado a: a) 600°C y b) 800°C . . . . .	61
24. Micrografías SEM de $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 9 y calcinado a 800°C . . . . .	62
25. Micrografías SEM de $\text{NaTaO}_3$ , dopados con: a) La y b) Sm, sintetizados por estado sólido . . . . .	62
26. Micrografías TEM de compuestos $\text{NaTaO}_3$ , dopados con: a) Sm y b) La, sintetizados por sol gel y calcinados a 600°C y 800°C, respectivamente . . . . .	63
27. Espectros de infrarrojo de la fase $\text{NaTaO}_3$ dopada con La . . . . .	65
28. Termograma de la muestra fresca de $\text{NaTaO}_3$ dopado con La preparado vía sol-gel a pH 7 . . . . .	67



Figura	Página
29. Área superficial de $\text{NaTaO}_3$ dopado con La, Sm, Nd e Y. . . . .	68
30. Valores de $E_g$ para $\text{NaTaO}_3$ dopado con La, Sm, Nd e Y . . . . .	70
31. Análisis TPD- $\text{CO}_2$ de a) Sm- $\text{NaTaO}_3$ , b) La- $\text{NaTaO}_3$ , c) $\text{NaTaO}_3$ , sintetizados por sol-gel a pH 7 y calcinados a $800^\circ\text{C}$ y d) La- $\text{NaTaO}_3$ y e) Sm- $\text{NaTaO}_3$ sintetizados por estado sólido . . . .	72
32. Degradación fotocatalítica de RB bajo luz UV con $\text{NaTaO}_3$ dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido . . . . .	74
33. Degradación fotocatalítica de RB, bajo luz UV, con $\text{NaTaO}_3$ dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido . . . . .	75
34. Degradación fotocatalítica de RB, bajo luz UV, con $\text{NaTaO}_3$ dopado con Nd, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido . . . . .	77
35. Degradación fotocatalítica de RB bajo luz UV, con $\text{NaTaO}_3$ dopado con Y, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido . . . . .	78
36. Degradación fotocatalítica de RB, bajo luz UV, con $\text{NaTaO}_3$ dopado con La y Sm por sol-gel a pH 9 . . . . .	80
37. Cinética de la fotodegradación de rodamina B sobre el catalizador $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm sintetizado por sol-gel, a pH 7 . . . . .	83
38. Constantes de velocidad de reacción de la degradación de rodamina B con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, Sm, Nd e Y . . . . .	84
39. Tiempos de vida media de la degradación de rodamina B con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, Sm, Nd e Y . . . . .	86
40. Pruebas previas utilizando $\text{H}_2\text{O}_2$ sin catalizador . . . . .	89
41. Degradación de RB con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, preparado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido . . . . .	90
42. Degradación de RB con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm, preparado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido . . . . .	91

Figura	Página
43. Degradación de RB con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Nd, preparado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido . . . . .	92
44. Degradación de RB con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Y, preparado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido . . . . .	93
45. Cinética de reacción de primer orden para la degradación de AM con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, sol-gel pH 7 . . . . .	95
46. Constantes de velocidad de reacción para la degradación de AM con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, Sm, Nd e Y. . . . .	96
47. Tiempos de vida media para la degradación de AM con $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, Sm, Nd e Y . . . . .	97
48. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 7. . . . .	100
49. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaNbO}_3$ dopado con La sintetizado por sol-gel a pH 9 . . . . .	101
50. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaNbO}_3$ , dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7 . . . . .	102
51. Difractogramas de rayos X del compuesto de $\text{NaNbO}_3$ , dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 9 . . . . .	103
52. Termograma de la muestra fresca de $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La, preparado vía sol-gel a pH 9 . . . . .	105
53. Área superficial de $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La y Sm, sintetizados por sol-gel . . . . .	107
54. Comparación de $E_g$ entre compuestos de $\text{NaTaO}_3$ y $\text{NaNbO}_3$ , dopados con La y Sm sintetizados por sol-gel . . . . .	108
55. Degradación de RB con $\text{NaNbO}_3$ , dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7 . . . . .	110
56. Comparación entre los valores de $k$ obtenidos en la degradación de RB con $\text{NaMO}_3$ ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) dopado con La y Sm sintetizados por sol-gel a pH 7 y 9 . . . . .	111



Figura	Página
57. Comparación entre los valores de $t_{1/2}$ obtenidos en la degradación de RB con $\text{NaMO}_3$ ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) dopado con La y Sm sintetizados por sol-gel a pH 7 y 9 . . . . .	112
58. Difractogramas de rayos X de $\text{NaTaO}_3$ sintetizado vía sol-gel a pH 7 y tratado a diferentes temperaturas . . . . .	114
59. Difractogramas de rayos X de $\text{NaNbO}_3$ sintetizado vía sol-gel, a pH 7, calcinado a diferentes temperaturas . . . . .	115
60. Difractograma de la muestra de $\text{NaTaO}_3$ sintetizada por reacción en estado sólido . . . . .	116
61. Difractograma de la muestra de $\text{NaNbO}_3$ , sintetizada por reacción en estado sólido . . . . .	117
62. Micrografía SEM de $\text{NaTaO}_3$ sintetizado por sol-gel a pH 7 y calcinado a: a) $600^\circ\text{C}$ y b) $800^\circ\text{C}$ . . . . .	119
63. Micrografía SEM de $\text{NaTaO}_3$ sintetizado por estado sólido y calcinado a: a) $850^\circ\text{C}$ y b) $950^\circ\text{C}$ . . . . .	120
64. Espectros de FTIR de la fase $\text{NaTaO}_3$ . . . . .	122
65. Termograma de la muestra fresca de $\text{NaTaO}_3$ , preparado vía sol-gel a pH 7 . . . . .	123
66. Área superficial de $\text{NaMO}_3$ ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) sintetizados por sol-gel . . . . .	125
67. Valores de $E_g$ para $\text{NaMO}_3$ ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) preparados por sol-gel . . . . .	127
68. Degradación fotocatalítica de RB con $\text{NaTaO}_3$ sintetizado por sol-gel a pH 7 bajo luz UV . . . . .	129
69. Degradación fotocatalítica de RB con $\text{NaNbO}_3$ preparado por sol-gel bajo luz UV . . . . .	130
70. Cinética de reacción de primer orden para la degradación de rodamina B con $\text{NaTaO}_3$ preparado por sol-gel a pH 7 . . . . .	131
71. Degradación de AM con $\text{NaTaO}_3$ preparado por sol-gel a pH 7 . . . . .	133

Figura	Página
72. Cinética de reacción de primer orden para la degradación de AM con $\text{NaTaO}_3$ preparado por sol-gel a pH 7 . . . . .	134
73. Espectro EDS para La- $\text{NaTaO}_3$ preparado por sol-gel a pH 7 . . .	157

## CAPITULO 1

### INTRODUCCIÓN

#### 1. 1 Aspectos generales del agua.

El agua constituye un elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas; resulta difícil imaginar cualquier tipo de actividad en la que no se utilice, ya que de una u otra forma, la vida sobre la Tierra depende del agua. La importancia del agua es tal, que desde hace algunos años se ha mencionado que en un futuro podría llevarse a cabo una guerra entre los países del primer mundo por tener el control del agua, pues tal parece que poco a poco se va haciendo realidad la profética visión que plasmó el escritor francés Julio Verne (1828-1905) en la obra llamada "La isla misteriosa", sobre el hecho de que el agua llegará a ser una fuerza poderosa y manejable debido a su conversión en hidrógeno y oxígeno, convirtiéndose ésta en el "carbón" del futuro [1].

El constante movimiento del agua sobre la Tierra y sus cambios de estado, desde líquido a vapor, a hielo y viceversa, son descritos perfectamente por el ciclo del agua, el cual se ha llevado a cabo por billones de años. El ciclo del agua es dirigido por el sol y no tiene exactamente un punto de partida (ver Figura 1.1).



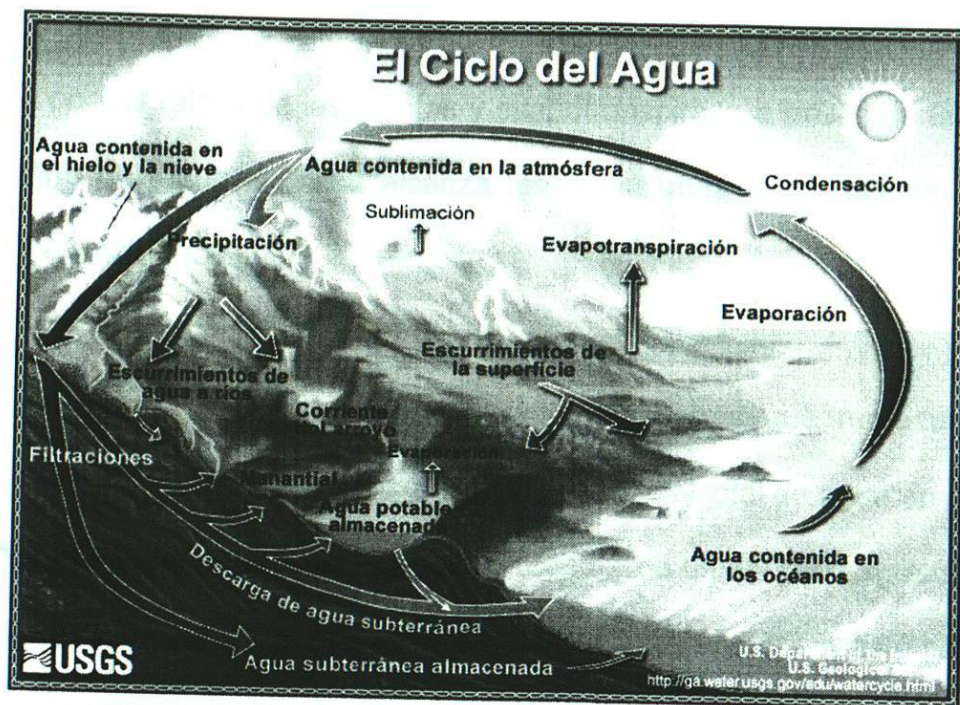


Figura 1.1. El ciclo del agua.

Cuando el sol calienta el agua de los océanos, ésta se evapora y mediante corrientes ascendentes es dirigida a capas superiores de la atmósfera, donde una menor temperatura ocasiona la condensación del agua formando así las nubes. Cuando las nubes se acumulan y crecen viene la precipitación del agua, la cual puede caer en forma de nieve acumulándose en capas sobre las montañas más altas y en los glaciares. En los climas más cálidos, la nieve se derrite y escurre sobre la superficie de la tierra. Por otra parte, el agua en estado líquido cae directamente como lluvia sobre los océanos y la tierra. No toda el agua de lluvia fluye hacia los ríos; una gran parte es absorbida por el suelo como infiltración. Parte de esta agua permanece en las capas superiores del suelo, y vuelve a los cuerpos de agua y a los océanos como descarga de agua subterránea. Otra parte del agua subterránea emerge como manantiales

de agua dulce. El agua subterránea que se encuentra a poca profundidad, es tomada por las raíces de las plantas y evapotranspirada a través de las hojas. Otra parte del agua infiltrada alcanza las capas más profundas de suelo y recarga los acuíferos [2].

En la Figura 1.2 se muestra un gráfico de barras que representa una estimación de la distribución del agua en la Tierra. Del total de agua en la Tierra (1,386 millones de kilómetros cúbicos), alrededor de un 96 % es agua salada y solamente un 3% es agua dulce. Del agua dulce total, un 68.7 % está confinada en los glaciares y la nieve. Otro 30.1 % está en el subsuelo, 0.9 % está reportada como otros y sólo 0.3 % se encuentra en la superficie; es decir, 93,100 kilómetros cúbicos, lo que representa un 0.9 % del total del agua en la Tierra [2]. A pesar de esto, los ríos y los lagos son la principal fuente de agua que la población usa a diario.

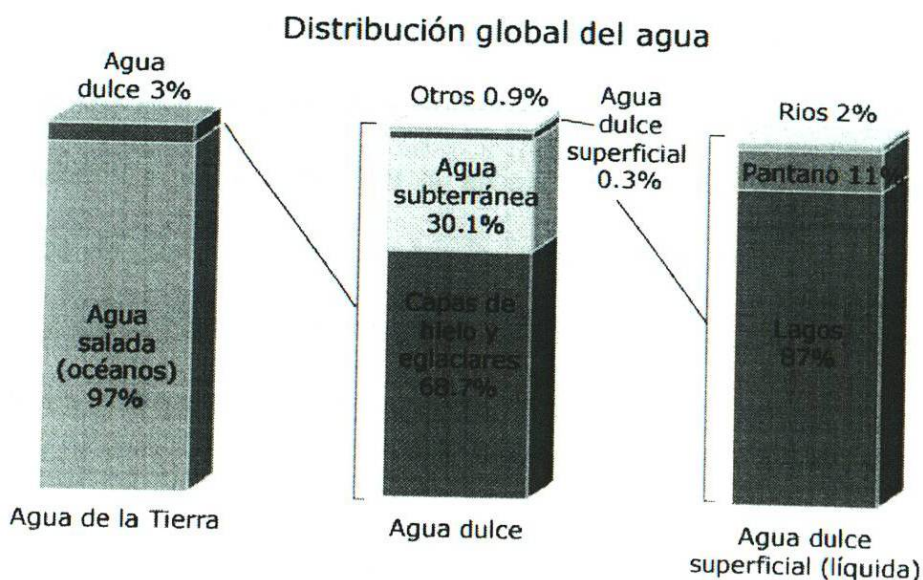


Figura 1.2. Estimación de la distribución del agua en la Tierra.



## **1.2. Contaminación del agua.**

La incorporación de materia extraña, como microorganismos, productos químicos, agua residual, residuos industriales y de otros tipos, a cuerpos de agua, trae como consecuencia la contaminación de la misma, disminuyendo la calidad del agua y haciéndola inútil para el consumo humano.

Las principales fuentes de contaminación acuática pueden clasificarse como urbanas, industriales y agrícolas. La contaminación urbana está formada por el agua residual de los hogares y de los establecimientos comerciales. Las características del agua residual industrial difieren bastante, dependiendo del tipo de actividad industrial. El impacto de los vertidos industriales depende no sólo de sus características comunes, como la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), sino también de su contenido en sustancias orgánicas e inorgánicas específicas. La agricultura, la ganadería (vacuno y porcino principalmente) y las granjas avícolas, son la fuente de muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua superficial y subterránea. Estos contaminantes incluyen tanto sedimentos procedentes de la erosión de las tierras de cultivo, como compuestos de fósforo y nitrógeno que, en parte, proceden de los residuos animales y los fertilizantes comerciales. Los residuos animales tienen un alto contenido en nitrógeno, fósforo y materia consumidora de oxígeno, y a menudo albergan organismos patógenos [3].



### 1.2.1 Tratamiento del agua residual en México.

De acuerdo con un estudio realizado por el INEGI en el 2006, la cobertura de agua potable en México abarca ya al 89.2% de los 105 millones de habitantes, y la red de saneamiento alcanza el 85.2% de los hogares. Sin embargo, este mismo estudio reveló que tan sólo es tratado el 35% del agua residual que se genera en México. En nuestro país, las descargas de agua residual procedente de zonas urbanas son de aproximadamente  $7.63 \text{ km}^3/\text{año}$ , es decir,  $242 \text{ m}^3/\text{s}$ . De los cuales el 85.2% se recolecta a través de un sistema de alcantarillado y de esa cantidad recolectada, un 36.1% recibe tratamiento. Mientras que se registraron descargas provenientes de procesos industriales de  $5.77 \text{ km}^3/\text{año}$  ( $183 \text{ m}^3/\text{s}$ ) y tan sólo se le dio tratamiento al 15 % [4].

En el año 2000, en todo el país había 1,018 plantas tratadoras de agua residual municipal y 1,479 para agua residual industrial, pero en el 2006 éstas se incrementaron hasta 1,593 y 1,974, respectivamente, con una capacidad de 99,764.20 l/s y 42,233.20 l/s. Nuevo León es uno de los Estados que trata más agua residual, tanto municipal (13,091.00 l/s) como industrial (4,131.40 l/s), esto es aproximadamente un 13% y 10% del total del agua residual municipal e industrial tratada en México [5].

Actualmente, en el tratamiento de agua residual se pueden distinguir hasta cuatro etapas, que comprenden procesos químicos, físicos y biológicos [6]:

Primera etapa. Tratamiento preliminar, destinado a la eliminación de residuos fácilmente separables y en algunos casos un proceso de pre-aeración.

Segunda etapa. Tratamiento primario que comprende procesos de sedimentación y tamizado.

Tercera etapa. Tratamiento secundario que comprende procesos biológicos aerobios y anaerobios y físico-químicos (floculación) para reducir la mayor parte de la DBO. La eliminación de nitratos y fosfatos es superior al 70 % [7].

Cuarta etapa. Tratamiento terciario o avanzado que está dirigido a la reducción final de la DBO, metales pesados y/o contaminantes químicos específicos y a la eliminación de patógenos y parásitos.

En general, el agua contaminada por la actividad humana puede ser tratada mediante procesos biológicos o mediante tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, etc.) lo que significa que éstos están dirigidos para eliminar únicamente contaminantes biodegradables. Esto se vuelve insuficiente, puesto que no logran eliminar completamente los contaminantes y resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido como norma o por el uso posterior del efluente tratado; sobre todo cuando están presentes en el agua residual sustancias tóxicas como metales pesados, o moléculas orgánicas complejas (colorantes, pesticidas, herbicidas,



etc.). Debido a esto, es necesario recurrir a tecnologías emergentes que permitan la total remoción de los contaminantes orgánicos, utilizando procesos de bajo consumo de energía y que permitan disminuir considerablemente los costos de operación. Dentro de estos procesos emergentes se encuentra la fotocatálisis heterogénea, la cual es una técnica de oxidación avanzada (TAO) que ha sido desarrollada a pasos agigantados en las últimas décadas y ha resultado ser una alternativa muy útil para la degradación de contaminantes orgánicos no biodegradables, demostrando ser más eficiente y a la vez complementaria a los procesos convencionales como la floculación, la precipitación y la adsorción en carbón activado. Cabe mencionar que en México no existen instalaciones de este tipo, sino que están en vías de desarrollo. En la siguiente sección se describe el proceso de la fotocatálisis heterogénea, así como las ventajas que ésta posee.

### **1.3 La fotocatálisis heterogénea.**

La fotocatálisis heterogénea ha surgido como una tecnología prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos en materia de control ambiental. Ésta se ha establecido ampliamente como un proceso fisicoquímico alternativo, para la eliminación de sustancias orgánicas tóxicas y peligrosas en el agua residual, el aire y el suelo, en bajas concentraciones.

El proceso fotocatalítico se lleva a cabo a través de la activación de un material semiconductor por radiación de luz ultravioleta o luz solar; el uso de



esta última disminuirá considerablemente los costos del proceso. La energía irradiada, de igual o mayor intensidad que la diferencia de energía existente entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor (energía de banda prohibida,  $E_g$ ), provocará la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Lo anterior generará un exceso de electrones en la banda de conducción, mientras que en la banda de valencia se tendrá una deficiencia de éstos (huecos positivos), lo que dará lugar a una zona reductora y a una zona oxidante, respectivamente (Ver Figura 1.3).

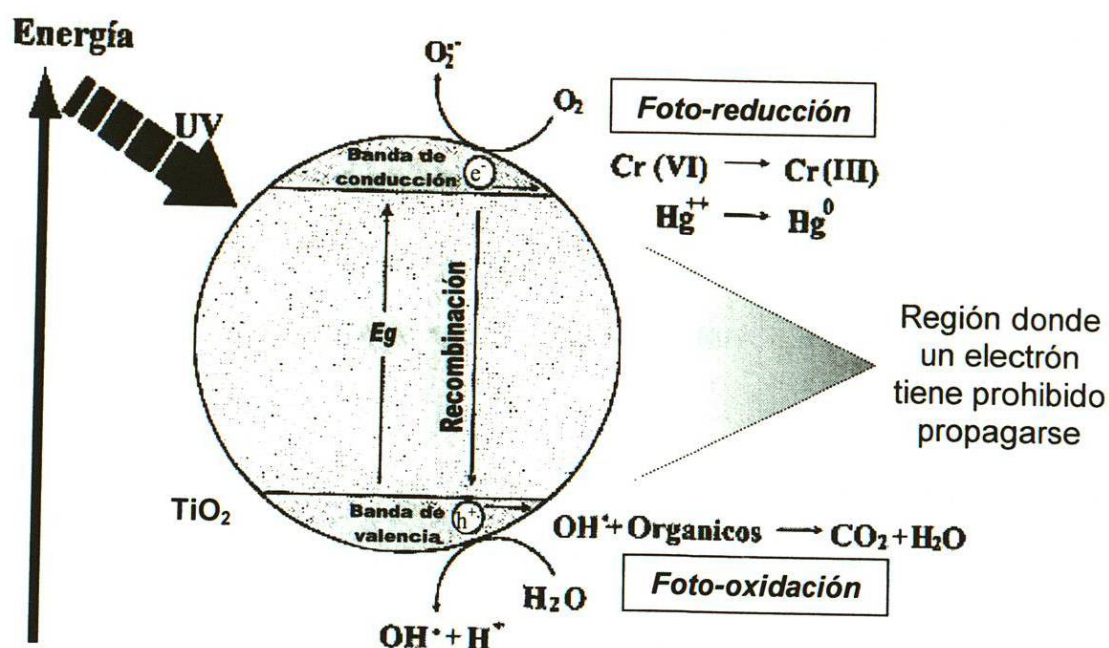


Figura 1.3. Esquema del proceso fotocatalítico.

La zona reductora permitirá la transferencia de electrones hacia especies receptoras provocando su reducción, mientras que la zona de oxidación será capaz de aceptar electrones de especies donadoras, permitiendo la oxidación

de éstas. Durante este proceso, los huecos después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o con los iones  $\text{OH}^-$  adsorbidos, generando especies altamente reactivas llamadas radicales libres, como los radicales hidroxilo,  $\text{OH}\cdot$ . Estos radicales poseen un fuerte carácter oxidante ( $E_0 = 2.8 \text{ V}$ ) mucho mayor que otros compuestos oxidantes como el ozono ( $E_0 = 2.07 \text{ V}$ ), y el agua oxigenada ( $E_0 = 1.78 \text{ V}$ ) y el cloro ( $E_0 = 1.36 \text{ V}$ ) [8]. Estos radicales libres realizan cambios en la estructura química de los contaminantes llegando a la mineralización completa; es decir, la materia orgánica se convierte en dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , y agua,  $\text{H}_2\text{O}$ , y en el caso de compuestos halogenados, en halogenuros,  $\text{X}^-$  [9]. A diferencia de los radicales libres, los electrones de la banda de conducción pueden transformar a contaminantes poco susceptibles a la oxidación como iones metálicos, como metales pesados, reduciéndolos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor.

El circuito electrónico se cierra cuando los electrones capturados por la banda de valencia son nuevamente excitados hacia la banda de conducción. Sin embargo, si no existe la presencia de estas especies receptoras y donadoras, el sistema se desactiva, ya que las cargas pueden llegar a recombinarse liberándose la energía en forma de calor o como luminiscencia.

La fotocatalisis heterogénea presenta diversas ventajas sobre los procesos biológicos y sobre otros procesos convencionales de oxidación, que suceden cuando [9-10]:



- 1.- La reacción fotocatalítica no es específica.
- 2.- Ésta es capaz de degradar una gran diversidad de compuestos orgánicos, incluyendo hidrocarburos, compuestos halogenados, surfactantes, pesticidas, colorantes y muchos más compuestos orgánicos peligrosos.
- 3.- Ésta no se ve afectada por la presencia de compuestos tóxicos por lo que puede degradar compuestos recalcitrantes, cuya persistencia en el medio ambiente es grande debido a su difícil biodegradación [11].
- 4.- Ésta es capaz de reducir metales pesados, como el cancerígeno ion cromo(VI), convirtiéndolos en especies menos tóxicas,



- 5.- El proceso puede ser aplicado en medio líquido o gaseoso.
- 6.- Puede ser activada mediante la radiación de luz solar y/o luz ultravioleta
- 7.- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- 8.- Usualmente no generan lodos residuales, que a su vez requieran de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- 9.- Es muy útil para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente biológicos.
- 10.- Pueden tratar contaminantes a muy baja concentración (ppm o ppb).
- 11.- Es ideal para disminuir la concentración de compuestos producidos por pretratamientos como la desinfección.
- 12.- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- 13.- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos como la incineración.



14.- Permiten transformar contaminantes complejos en productos tratables por métodos convencionales como el biológico.

Otra de las principales aplicaciones que ha tenido la fotocatálisis heterogénea ha sido la conversión de agua en hidrógeno,  $H_2$ , el cual es utilizado como una fuente alterna de energía, lo que le ha permitido tener una gran relevancia científica en las últimas décadas. Tal es así, que en varios países de primer mundo, como España, los Estados Unidos y Japón ya se está probando el hidrógeno como combustible en automóviles; como una fuente limpia de energía [12]. En la Figura 1.4 se esquematiza la conversión de agua en  $H_2$  como un proceso sustentable.

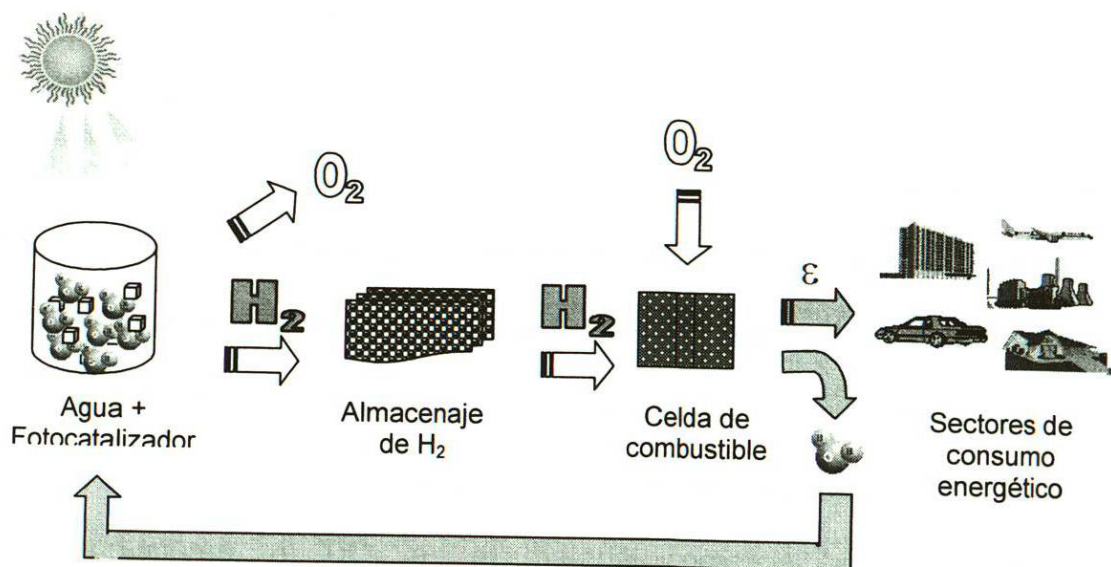


Figura 1.4. Esquema de la conversión del agua en hidrógeno como fuente alterna de energía.

Como en la fotocatálisis heterogénea está involucrado un material semiconductor, la factibilidad del proceso fotocatalítico dependerá críticamente

de la estabilidad y de las propiedades que presente el semiconductor, lo cual limita enormemente la elección del material.

#### **1.4 Materiales semiconductores.**

Un semiconductor es un material con un grado de conductividad eléctrica intermedio entre el de un aislante y un conductor; por ejemplo, con una conductividad eléctrica entre  $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  y  $10^{+4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  [13]. Los semiconductores pueden utilizarse como rectificadores, cuya función se basa en la gran resistencia al paso de la corriente en un sentido; también son utilizados como limitadores de voltaje, donde se hacen cambiar sus características mediante adiciones pequeñas de impurezas o cambios en los procesos de fabricación. Estas características pueden aprovecharse en el sentido de tensión directa o inversa. Por otra parte, son comúnmente utilizados como diodos para aparatos de radio, televisión, instrumentos de medida, etc. [14]. Adicionalmente, están siendo aplicados en beneficio del medio ambiente para la eliminación de sustancias tóxicas presentes en cuerpos de agua, en el aire y en el suelo, mediante el proceso fotocatalítico. Dentro de los semiconductores, el  $\text{TiO}_2$  es el material comercial más utilizado como fotocatalizador; sin embargo, presenta la desventaja de que únicamente puede ser activado por medio de luz UV. Aunque se han llevado a cabo diversas investigaciones buscando disminuir su  $E_g$  para utilizar menor energía para su



activación, no ha sido posible obtener un resultado satisfactorio hasta el momento [15-18].

Es por ello que desde hace algunos años los investigadores han enfocado sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales semiconductores o en el mejoramiento de las propiedades de algunos semiconductores existentes, para obtener un material que sea posible activarlo con luz visible. Entre los materiales que han mostrado propiedades fotocatalíticas interesantes se pueden mencionar: ZnO, CdS, ZnS, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (M = Na, K, y Rb), TiO<sub>2</sub>, etc. [19-23]. Algunos de estos fotocatalizadores en ocasiones requieren del apoyo de un co-catalizador (NiO, RuO<sub>2</sub>, Pt o Rh) para lograr incrementar su actividad fotocatalítica; tal es el caso de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, NaTaO<sub>3</sub>, InVO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, β-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PbWO<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Ta, Nb), etc. [24-28].

Dos óxidos semiconductores que han recibido especial atención son el NaTaO<sub>3</sub> y el NaNbO<sub>3</sub>, los cuales han demostrado excelentes resultados en la conversión del agua en hidrógeno y oxígeno, según los reportes de Kato y Kudo [29,30]. Estos materiales, aunque son activados con luz UV, han sido considerados como materiales altamente fotofuncionales, ya que llevan a cabo fotoabsorción, separación de cargas y reacciones de oxidación y reducción. A pesar de que ambos, tantalatos y niobatos, tienen energías de banda prohibida grandes,  $E_g$ , presentan propiedades fotocatalíticas únicas, ya que son materiales activos incluso sin co-catalizadores. Se ha reportado que el dopaje con tierras raras (La, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb) del compuesto tipo perovskita NaTaO<sub>3</sub>



sintetizado por reacción en estado sólido, influye en el desempeño fotocatalítico en la conversión del agua, en algunos casos favorece la reacción y en otros, hace que disminuya la actividad fotocatalítica. Específicamente, se ha reportado que el dopaje con lantano (La) disminuye el tamaño de la partícula, formando estructuras cúbicas escalonadas, lo que aumenta el área superficial del fotocatalizador, y permite obtener mejores resultados en este tipo de reacciones [31].

Los compuestos de Nb y Ta de fórmula general  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Nb}$  y  $\text{Ta}$ ) presentan estructura tipo perovskita simple, de fórmula general  $\text{ABO}_3$ , donde A es un catión alcalino, B un metal de transición, y O es oxígeno; acomodados de tal manera que se presenta un empaquetamiento cúbico compacto (Ver Figura 1.5).

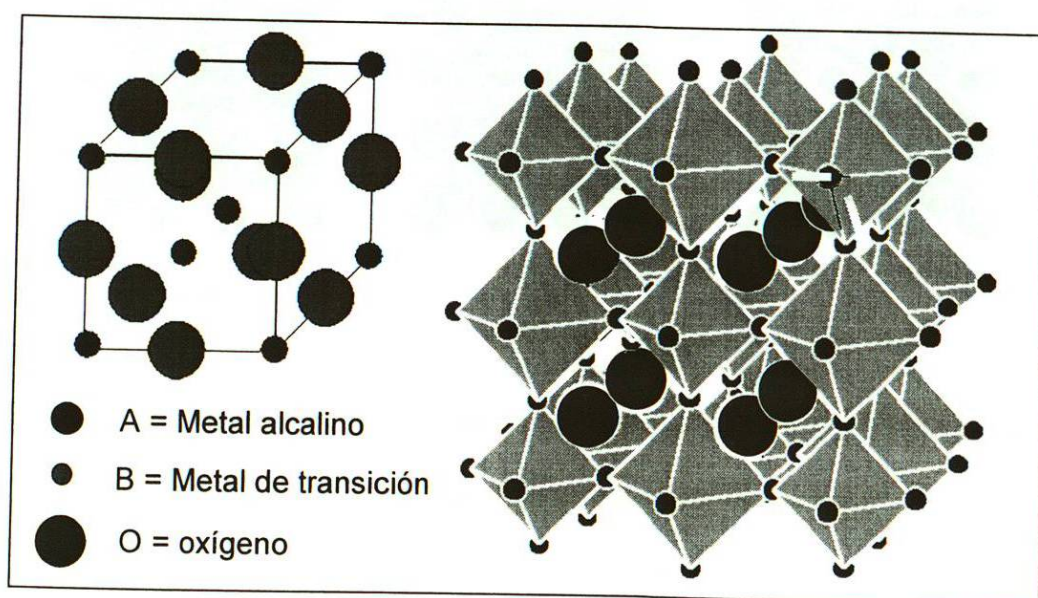


Figura 1.5. Estructura cristalina de los compuestos tipo perovskita simple de fórmula general  $\text{ABO}_3$ .

Figura 1.5. Estructura cristalina de los compuestos tipo perovskita simple de fórmula general  $ABO_3$ .

Se han realizado estudios referentes a este tipo de compuestos, en donde se ha encontrado que cuando el ángulo formado por los enlaces Ta-O-Ta se acerca a  $180^\circ$ , la migración de los electrones excitados en el cristal (semiconductor) se lleva de manera más fácil y la energía de banda prohibida disminuye, lo cual se traduce en una mayor actividad fotocatalítica [32]. Entre los compuestos estudiados se pueden mencionar dos compuestos  $ATaO_3$  ( $A = \text{Li, Na, K}$ ), cuya estructura tipo perovskita consiste de octaedros  $TaO_6$  que comparten las esquinas, y los ángulos del enlace Ta-O-Ta son de  $143^\circ$  ( $LiTaO_3$ ),  $163^\circ$  ( $NaTaO_3$ ) y  $180^\circ$  ( $KTaO_3$ ) (Ver Figura 1.6) [33].

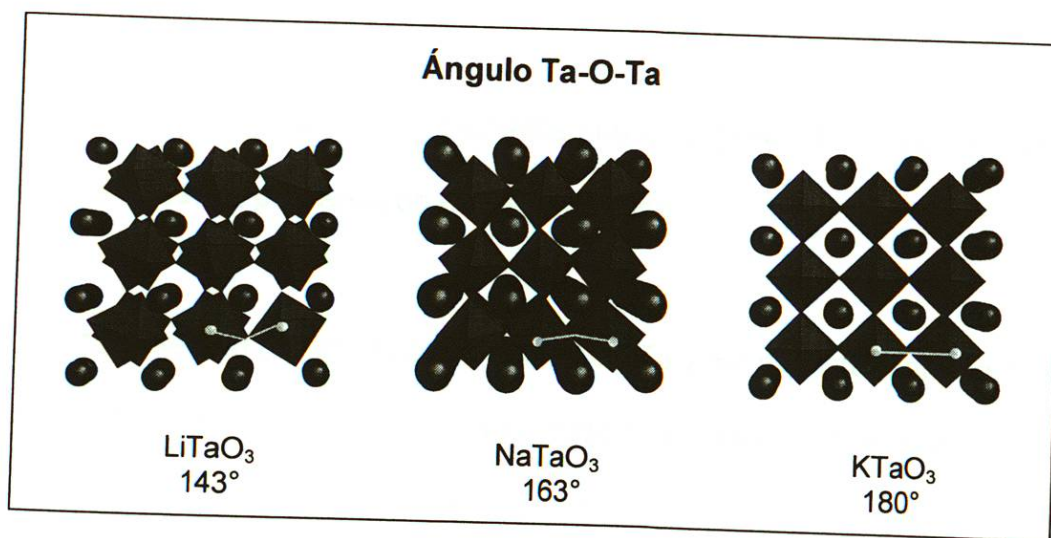
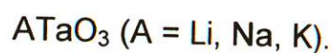


Figura 1.6. Estructuras cristalinas de los tantalatos de metales alcalinos con estructura tipo perovskita, de fórmula general:



embargo, se descubrió que al adicionar en pequeñas proporciones un elemento de la familia de los lantánidos (La, Nd, Eu, Sm, Yb, etc) la eficiencia fotocatalítica variaba, observando que se obtenía mayor actividad cuando estaba presente el lantano, La [34]. Además, se han dopado con metales alcalinotérreos como el Ca, Sr, Ba, obteniendo buenos resultados en esta misma reacción [35].

También se probó este mismo compuesto,  $\text{NaTaO}_3$ , en la conversión del agua, utilizando como co-catalizador óxido de iridio,  $\text{IrO}_2$ , dando como resultado una actividad 2.5 veces mayor que sin co-catalizador [36]. No obstante, se han encaminado nuevos estudios para el desarrollo de nuevos materiales que sean activados bajo luz visible [35,37].

En todos estos estudios mencionados sobre las perovskitas, los compuestos fueron sintetizados por reacción en estado sólido.

También se han reportado otros óxidos de Ta y Nb que presentan estructura tipo perovskita laminar y que han sido estudiados para la conversión de agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  utilizando luz UV, como son el  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (ver Figura 1.7) [28].



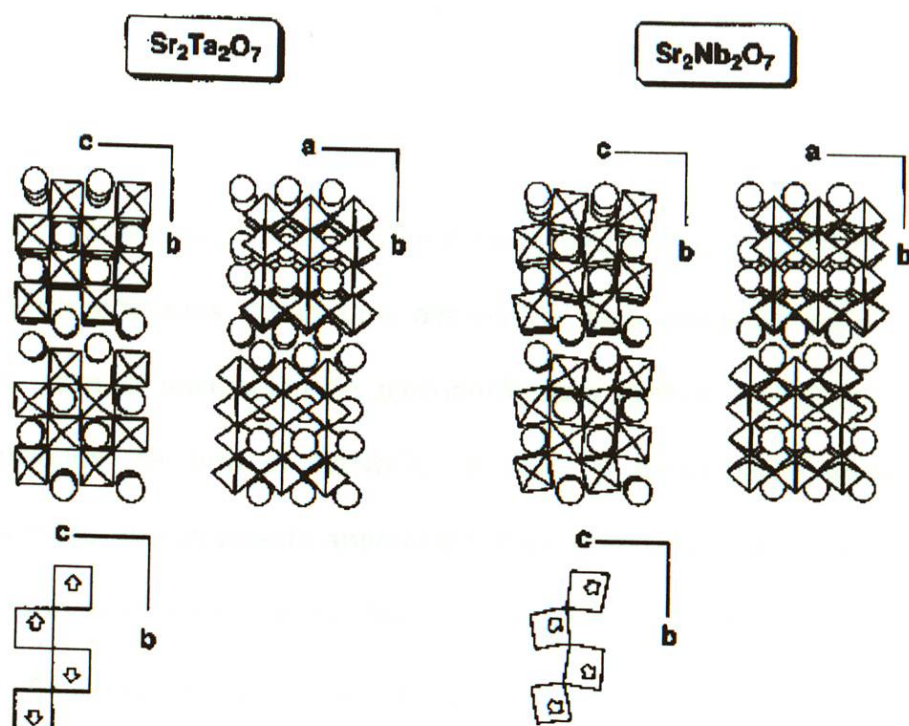


Figura 1.7. Estructura tipo perovskita laminar de  $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ) y el desplazamiento del ion metálico  $\text{M}^{5+}$  en los octaedros que forman las estructuras [28].

La conversión del agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  es fácil de llevar a cabo en estos compuestos, ya que las bandas de valencia están lo suficientemente bajas para la oxidación del agua ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ). Sin embargo, solamente el tantalato fue capaz de descomponer el agua en  $\text{H}_2$ , porque el nivel de la banda de conducción es mayor que la de los niobatos [28]. Debido a que las estructuras cristalinas de los tantalatos difieren de las de los niobatos en cuanto al mayor grado de distorsión en los octaedros que presentan los niobatos, no queda claro si el factor principal que afecta la actividad fotocatalítica es la estructura cristalina o

la energía de banda prohibida, cuya diferencia se debe al ion metálico  $Ta^{5+}$  y  $Nb^{5+}$ .

Por otra parte, los compuestos cerámicos basados en niobatos de álcalis han sido considerados como una alternativa más amigable para el medio ambiente, para la sustitución de piezocerámicos hechos con plomo. Una de estas opciones ha sido el  $NaNbO_3$ ; el cual, a temperatura ambiente, se comporta como un compuesto antiferroeléctrico pero la aplicación de un campo eléctrico o la sustitución del ion  $Na^+$  por iones de  $Li^+$  o  $K^+$ , induce una fase ferroeléctrica generándose la propiedad piezoeléctrica [38].

Los materiales semiconductores de estructura tipo perovskita que contienen Nb o Ta han resultado ser una muy buena opción en la reacción de conversión del agua para la producción de  $H_2$  y  $O_2$  bajo radiación UV. Tal es así que recientemente, se han reportado la síntesis de los compuestos  $AMO_3$  ( $A = Na, K; M = Ta, Nb$ ) por el método hidrotérmico con el propósito de ser probados en la reacción de conversión del agua. El orden de actividades resultante fue  $NaTaO_3 \gg KTaO_3 > NaNbO_3 > KNbO_3$  [39].

Por otro lado, los compuestos  $ATaO_3$  ( $A = Li, Na, K$ ) también fueron preparados por el método sol-gel, los cuales fueron probados tanto en reacciones de conversión del  $H_2O$  en  $H_2$  y  $O_2$ , como en la degradación de Azul de Metileno bajo luz UV [40-42]. En estos trabajos se encontró que los compuestos preparados por sol-gel presentaron mayor eficiencia fotocatalítica



que aquéllos sintetizados por estado sólido, principalmente por la mayor área superficial que mostraron los primeros. También se observó que a medida que disminuía el valor de  $E_g$ , la actividad fotocatalítica se veía desfavorecida.

Considerado lo anterior, en el presente trabajo se decidió llevar a cabo la síntesis de los compuestos con estructura tipo perovskita conocidos como tantalatos y niobiatos, por el método sol gel, para ser utilizados como fotocatalizadores en reacciones de degradación de compuestos orgánicos presentes en el agua residual. Adicionalmente, se llevó a cabo el dopaje de elementos como el Sm, La, Nd e Y en estos compuestos para aumentar la eficiencia fotocatalítica. El interés de este trabajo se debe a que son escasos los reportes de estos materiales por el método sol-gel con el cual se busca obtener diferentes propiedades que favorezcan la actividad fotocatalítica sobre las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos tóxicos presentes en el agua residual.

### **1.5 Compuestos utilizados para pruebas fotocatalíticas.**

En este trabajo se estudió la degradación de dos colorantes: Rodamina B (RB) y Azul de Metileno (AM), los cuales están presentes comúnmente en efluentes provenientes de la industria textil, y en otros efluentes industriales. A continuación se describen las propiedades químicas, las estructuras químicas, las aplicaciones y la toxicidad de cada uno de los colorantes.



### 1.5.1 Rodamina B.

Uno de los compuestos que se consideraron para las pruebas fotocatalíticas es la rodamina B cuya fórmula química es  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ . Este compuesto es un colorante básico perteneciente a la familia de los fluoronos del grupo de colorantes de xanteno, los cuales son compuestos aromáticos policíclicos (ver Figura 1.8) [43].

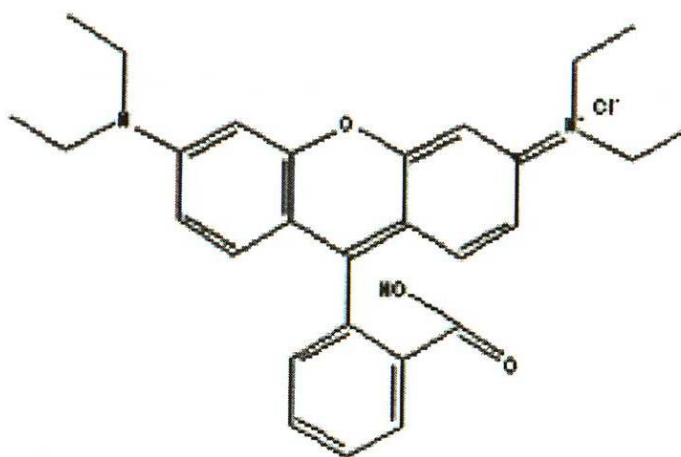


Figura 1.8 Estructura química de la rodamina B.

Este compuesto es considerado como tóxico, debido a los anillos aromáticos que conforman su estructura; es decir, a la resonancia que existe entre sus electrones, incluso puede ser causante de cáncer. La rodamina B en estado sólido es un polvo cristalino de color verde, que es altamente soluble en el agua, formando una solución de color violeta. Los productos de su combustión son: amoníaco,  $NH_{3(g)}$ , dióxido de carbono,  $CO_{2(g)}$ , monóxido de carbono,  $CO_{(g)}$ , óxidos de nitrógeno,  $N_xO_{y(g)}$  y probablemente cloruro de hidrógeno,  $HCl_{(g)}$ . La

rodamina B es detectada fácilmente por su fluorescencia. Su longitud de absorción máxima,  $\lambda_{\text{max}}$ , es 556.5 nm [44].

Algunas de las aplicaciones que tiene este compuesto son [45-52]:

- Como trazador, en la identificación de ríos o efluentes naturales de agua.
- La tinción fluorescente de bacterias según (según Truant, Brett y Thomas).
- Como colorante textil, para papel, madera, anticongelantes y ceras.
- En la preparación de alimentos.
- Como herbicidas.
- Como fluorocromo para detectar microorganismos ácido - alcohol resistentes.
- En reacciones antígeno-anticuerpo, específicamente en la inmunofluorescencia o tinción de anticuerpos.
- La determinación de estibamina en el aire.

A finales del siglo XVII, los colorantes sintéticos entraron al mercado de los alimentos, sin ningún conocimiento de su seguridad, para sustituir al color natural perdido durante el proceso; con propósitos decorativos y para distinguir a los alimentos de baja calidad. Sin embargo, la ignorancia de las personas del ramo de alimentos hizo que se utilizaran colorantes; empleados comúnmente

en la industria de textiles, el papel y las ceras, en productos consumibles debido a su bajo costo y accesibilidad. Actualmente la rodamina B está prohibida para estos fines; sin embargo, todavía existen países pobres, como la India, en donde continúa utilizándose. Se tiene reportado que hasta un 10% de productos comestibles basan su color en rodamina B, principalmente como color individual, y en otros casos combinado con otros colorantes como tartrazina o naranja II [53].

La política del Servicio Ecológico de los Estados Unidos para el uso de colorantes de Rodamina B por sus empleados es que la concentración máxima permisible del colorante es 10 pg/L en cualquier cuerpo de agua que finalmente esté en contacto o sea de consumo humano. En algunos casos, las concentraciones máximas son de 1 pg/L en aspectos críticos tales como productos del agua [45].

En 1993, en Buenos Aires, Argentina, se tomaron medidas respecto al uso de Rodamina B y prohibieron la fabricación, comercialización y uso de productos agroquímicos y agrobiológicos que contengan este colorante. Esto debido a que fue identificada como causante de adversidades toxicológicas de importancia [54]. Su toxicidad ha sido estudiada y reportada como LD<sub>50</sub> en ratones de aproximadamente 900 mg/kg/día, y en ratas donde el LD<sub>50</sub> es de 60-140 mg/kg [47].



### 1.5.2 Azul de metileno.

El azul de metileno es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . (ver Figura 1.9). En su forma sólida es color verde oscuro pero al disolverlo en agua, la solución es de color azul con una longitud de absorción máxima,  $\lambda_{max}$ , de 664 nm. Es considerado como un colorante básico [55].

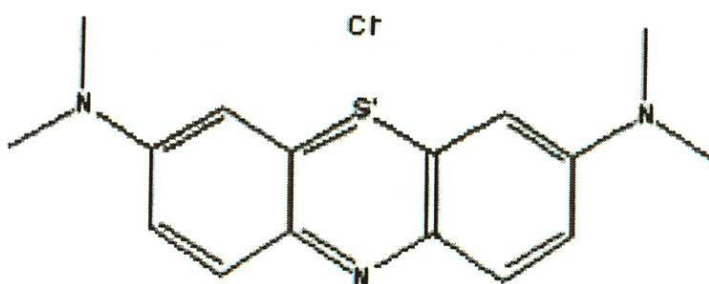


Figura 1.9 Estructura química del Azul de Metileno.

Las aplicaciones del Azul de Metileno son variadas, entre las cuales están [56,57]:

- Comúnmente utilizado como indicador de pH en la química analítica.
- Como tinta para teñir ciertas partes del cuerpo antes o durante la cirugía.
- Como antiséptico y cicatrizador interno.
- Como colorante en las tinciones para la observación de microorganismos.
- Como indicador para células vivas.

- Como trazador de agua.
- Se utiliza en acuicultura para tratar las infecciones fúngicas.
- En el tratamiento de la metahemoglobinemia inducida por fármacos.

Es probablemente un inhibidor de monoamina oxidasa y una dosis intravenosa mayor a 5 mg/Kg puede causar intoxicación por serotonina. Altas concentraciones en la sangre interfieren con la oximetría de pulso, dando resultados oximétricos menores que los reales; libera el ion cianuro de la cianometahemoglobina. La administración de altas dosis de Azul de Metileno (500 mg) causa náuseas, dolor abdominal y precordial, mareos, cefalea, sudoración profusa, confusión mental y metahemoglobinemia. Su administración continua puede producir anemia severa. Puede causar destrucción de los hematíes (con el uso prolongado), hipertensión arterial, irritación vesical, náuseas y diaforesis. Puede inhibir la relajación arterial coronaria inducida por el nitrato. Interfiere con la pulso-oximetría durante 1-2 min. Puede causar hemólisis en pacientes con déficit de glucosa-6-fosfato-deshidrogenasa [57].

Su toxicidad ha sido reportada como LD<sub>50</sub> en ratas de 1180 mg/kg/día y para peces se reporta un LD<sub>50</sub> de 45 mg/L/96 h, además de que se considera que tiene un noble potencial de bioacumulación, por lo que no debe ser incorporado al suelo o a los acuíferos [58].

Es por ello que, con base en la información anterior, queda de manifiesto el porqué de nuestro interés para la rodamina B y el azul de metileno, ya que con ello se contribuirá al saneamiento del agua residual y, a la vez, a la limpieza del medio ambiente. Además, cabe mencionar que en México no existe una norma que regule los límites permisibles de estos colorantes en el agua.

En resumen, los niobatos y tantalatos de sodio han mostrado ser fotocatalizadores efectivos para la conversión de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . El método sol-gel permite obtener compuestos a menor temperatura que el método cerámico tradicional ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ), con mayor área superficial, más homogéneos y con tamaño de partícula pequeño, ya que se parte de una mezcla de reactivos en estado líquido, lo que permite tener un mejor control de la síntesis. Y además, se ha reportado que el dopaje con metales nobles, de transición y lantánidos ayuda a incrementar la actividad fotocatalítica de los compuestos semiconductores. Estos antecedentes permiten proponer la hipótesis de este trabajo de tesis que se menciona en el siguiente punto.

### **1.6 Hipótesis:**

*A través de la preparación por métodos de química suave, y la incorporación de un dopante en los óxidos pertenecientes a las familias  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ), es posible modificar de manera sustancial las propiedades físico-químicas, y las características microestructurales y superficiales de estos semiconductores, provocando con ello un incremento en su actividad*



*fotocatalítica en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos, presentes comúnmente en el agua residual.*

## **1.7 Objetivos.**

### **1.7.1 Objetivo general:**

La degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos presentes comúnmente en el agua residual, utilizando compuestos de niobio y tántalo, con estructura tipo perovskita simple, bajo radiación ultravioleta-visible.

### **1.7.2 Objetivos particulares:**

- ▶ Realizar la síntesis de los compuestos con estructura tipo perovskita,  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) dopados y sin dopar con 1% de La, Sm, Nd e Y, a través de una reacción en estado sólido y mediante sol-gel, en dos diferentes valores de pH ( $\text{pH} = 7$  y  $9$ ).
- ▶ Caracterizar los compuestos sintetizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojo (FTIR), y microscopía electrónica de barrido (SEM).

- ▶ Complementar la caracterización con el análisis textural mediante fisisorción de  $N_2$  (método BET) y quimisorción de  $CO_2$  (TPD), análisis térmico (DTA/TGA), y espectrofotometría de UV-Visible (UV-vis).
- ▶ Evaluar sus propiedades fotocatalíticas en las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos en solución acuosa, como son la Rodamina B y el Azul de Metileno.
- ▶ Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de degradación.
- ▶ Comparar la eficiencia fotocatalítica de los compuestos sintetizados por sol-gel y por reacción en estado sólido.
- ▶ Determinar el efecto del dopante, La, Sm, Nd e Y, en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.
- ▶ Relacionar los factores estructurales, texturales, morfológicos y fisicoquímicos con la eficiencia fotocatalítica de los compuestos estudiados en las reacciones de degradación de los contaminantes orgánicos.

## CAPITULO 2

### MÉTODO EXPERIMENTAL

#### 2.1 Síntesis.

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo las síntesis de una serie de fases de fórmula general  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ) y  $\text{A:NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ;  $A = \text{La}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Nd}$  e  $\text{Y}$ ) mediante una reacción en estado sólido y mediante el método sol-gel.

El método de reacción en estado sólido, comúnmente llamado método cerámico tradicional, se utiliza para la preparación de sólidos policristalinos e involucra la calcinación de una mezcla estequiométrica de los materiales sólidos de partida, a altas temperaturas, regularmente mayores que  $1000^\circ\text{C}$ , con moliendas después de cada tratamiento térmico, para homogeneizar, hasta la formación de la fase más estable termodinámica y cinéticamente [59].

Por otro lado, el método sol-gel es un proceso de química suave (*soft chemistry*) que consiste en la generación de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y gelación del sol para formar una red polimérica en una fase líquida (gel). Esta polimerización de tipo inorgánica se lleva a cabo mediante la hidrólisis y la condensación de alcóxidos metálicos



$M(OR)_Z$  donde  $M = Si, Ti, Zr, Al, Sn, Ce$ , etc.,  $OR$  es un grupo alcoxi y  $Z$  es la valencia o el estado de oxidación del metal [60].

En comparación con el método cerámico tradicional, el método sol-gel presenta algunas ventajas como son:

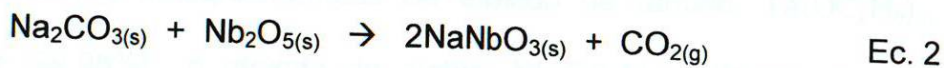
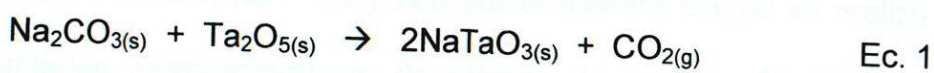
- Mayor estabilidad térmica, una vez que se alcanza el equilibrio.
- Menores temperaturas de calcinación ( $400^{\circ}C$ - $800^{\circ}C$ ).
- Distribución del tamaño de poro controlado y la estructura porosa bien definida.
- Facilidad en la adición de elementos en la red de los materiales
- La obtención de estructuras inorgánicas diferentes que pueden ser generadas en el sol.
- Un excelente grado de hidroxilación del material, con grupos hidroxilos estables, a temperaturas mayores que  $1200^{\circ}C$ . Lo que ocasiona una descompensación de carga, generando pares de electrones libres, vacancias y otros defectos puntuales, para conservar la neutralidad del material.

Sin embargo, al utilizar este método (sol-gel), se debe tener cuidado en las condiciones experimentales empleadas; ya que existen diversos factores que pueden llegar a afectar el proceso de síntesis por esta vía.

Por tal motivo, en este estudio se llevará a cabo la síntesis por ambos métodos, con el propósito de comparar el efecto del método de síntesis sobre las propiedades y el desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados.

#### 2.1.1 Síntesis de $\text{NaMO}_3$ ( $M = \text{Ta}$ y $\text{Nb}$ ) por reacción en estado sólido.

Los compuestos  $\text{NaMO}_3$  ( $M=\text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ) fueron sintetizados por reacción en estado sólido mediante la mezcla de carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (Sigma Aldrich; 99%), óxido de tántalo,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , (Sigma Aldrich; 99%) u óxido de niobio,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma Aldrich, 99.9%) respectivamente. Estas mezclas fueron calcinadas a  $850^\circ\text{C}$ , durante 12 horas, bajo una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , en atmósfera de aire, utilizando un crisol de alúmina. Se añadió un exceso del 5% en peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para compensar la posible volatilización del  $\text{Na}_2\text{O}$  durante la reacción. Los cálculos estequiométricos se hicieron con base en las siguientes reacciones:



En la Figura 2.1 se presenta un esquema de la reacción en estado sólido.

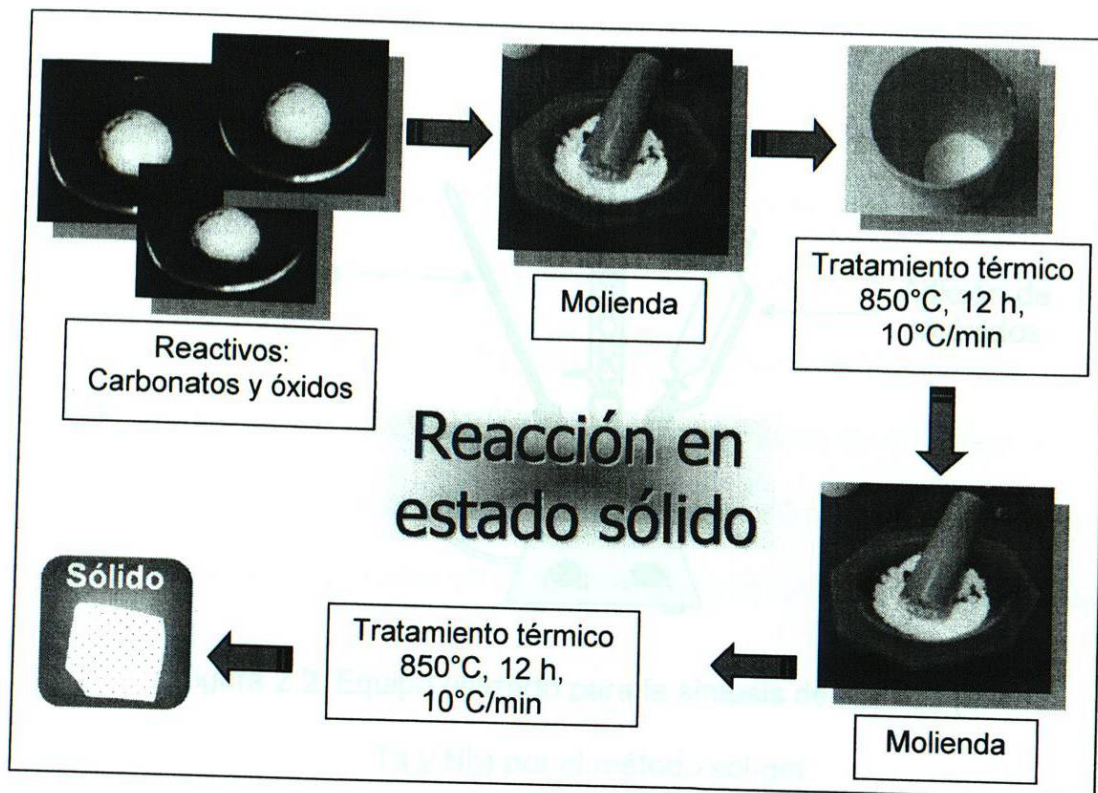


Figura 2.1. Esquema del proceso cerámico tradicional, reacción en estado sólido.

### 2.1.2 Síntesis de $\text{NaMO}_3$ ( $M = \text{Ta}$ y $\text{Nb}$ ) por el método Sol-Gel.

La preparación del  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ) por el método sol-gel se realizó mezclando cantidades estequiométricas de etóxido de tántalo,  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , (Sigma Aldrich; 99.98%) o etóxido de niobio,  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , (Sigma Aldrich; 99.95%), y etanol (DEQ; 99.8%) con una razón molar etanol:etóxido de 83:10. El sistema se mantuvo bajo agitación vigorosa a una temperatura de 70°C y bajo reflujo (ver Figura 2.2).



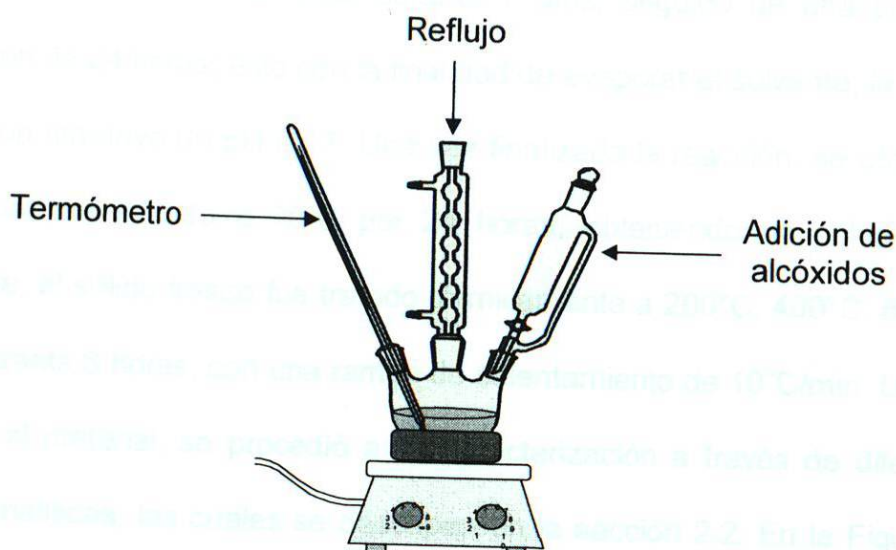
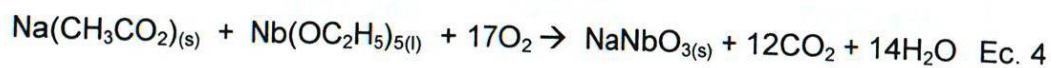
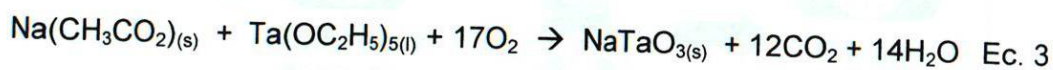


Figura 2.2. Equipo utilizado para la síntesis de  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta y Nb}$ ) por el método sol-gel.

Se añadió, gota a gota, durante 1 hora y 30 minutos, acetato de sodio,  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ , (Sigma Aldrich; 99.7%) el cual se preparó disolviéndolo en agua y conservando una relación molar  $\text{H}_2\text{O}$ :etóxido de 101:5.

La reacción se llevó a cabo tanto a pH neutro ( $\text{pH} = 7$ ) como a pH básico ( $\text{pH} = 9$ ). En este último caso, se agregó hidróxido de amonio concentrado,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para ajustar el pH. Los cálculos estequiométricos se llevaron a cabo con base en las siguientes reacciones:



La mezcla se dejó reaccionar durante 7 días, seguido de una etapa de maduración de 24 horas; esto con la finalidad de evaporar el solvente; la mezcla de reacción mantuvo un pH de 7. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo un gel, el cual fue secado a 70°C por 24 horas, obteniendo un polvo sólido. Finalmente, el sólido fresco fue tratado térmicamente a 200°C, 400°C, 600°C y 800°C, durante 6 horas, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez calcinado el material, se procedió a su caracterización a través de diferentes técnicas analíticas, las cuales se describen en la sección 2.2. En la Figura 2.3 se muestra un esquema del proceso sol-gel.

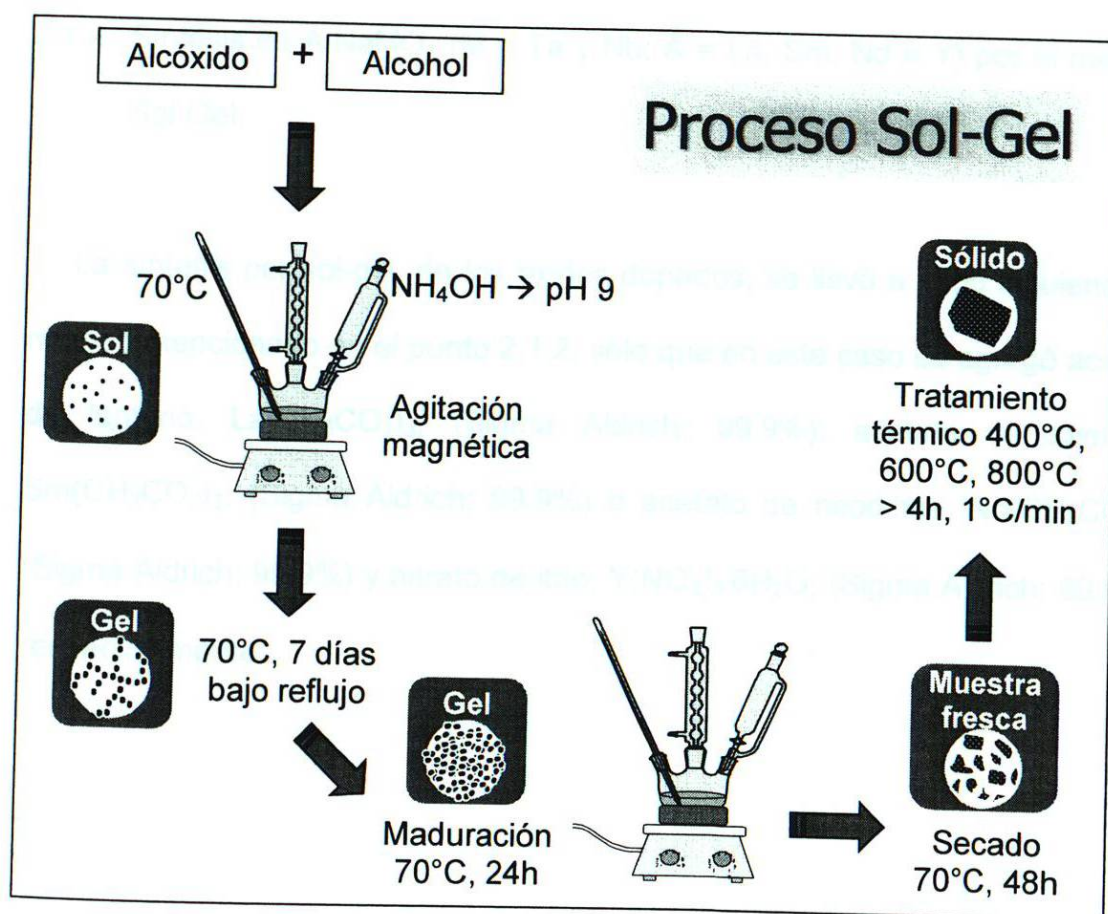


Figura 2.3. Esquema del proceso sol-gel.

### 2.1.3 Síntesis de A:NaMO<sub>3</sub> (M = Ta y Nb; A = La, Sm, Nd e Y) por reacción en estado sólido.

Para la síntesis de NaMO<sub>3</sub> (M = Ta y Nb) dopados con 1% molar de La, Sm, Nd e Y, se empleó el método descrito en el punto 2.1.1, sólo que en este caso se añadió el precursor correspondiente al agente dopante, y para ello se utilizaron los siguientes reactivos: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich; 99.999%), Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich; 99.99%), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich; 99.99%) e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich; 99.999%).

### 2.1.4 Síntesis de A:NaMO<sub>3</sub> (M = Ta y Nb; A = La, Sm, Nd e Y) por el método Sol-Gel.

La síntesis por sol-gel, de los óxidos dopados, se llevó a cabo siguiendo el método mencionado en el punto 2.1.2, sólo que en este caso se agregó acetato de lantano, La(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (Sigma Aldrich; 99.9%), acetato de samario, Sm(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (Sigma Aldrich; 99.9%) o acetato de neodimio, Nd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (Sigma Aldrich; 99.9%) y nitrato de itrio, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, (Sigma Aldrich; 99.9%), respectivamente.



## 2.2 Caracterización.

Una vez obtenidas las muestras, éstas se caracterizaron a través de una serie de técnicas analíticas como son: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de infrarrojo (FTIR), análisis textural (BET), análisis de desorción a temperatura programada (TPD), análisis térmico (DTA/TGA) y espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Visible) con el fin de obtener información acerca de las fases presentes, sus estructuras y demás propiedades de los materiales obtenidos.

### 2.2.1 Difracción de rayos X en polvos (XRD).

Los materiales preparados tanto por sol-gel como por reacción en estado sólido, fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos utilizando un difractómetro Bruker modelo D8 Advance, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , el cual tiene adaptado un detector Vantec de alta velocidad. La técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra sólida, en forma de polvo, distribuida homogéneamente en un portamuestras. El análisis se llevó a cabo utilizando un tamaño de paso de  $0.25^\circ$  por segundo. Con la finalidad de determinar si el dopante entró en la estructura de cada uno de los óxidos sintetizados se llevó a cabo el refinamiento estructural mediante el método de Rietveld [61].

Lo anterior permitirá detectar las diferencias estructurales existentes entre cada uno de los materiales preparados por los diferentes métodos de síntesis mencionados anteriormente, así como, el efecto sobre la estructura cristalina provocada por la adición de los agentes dopantes.

### 2.2.2 Caracterización estructural por microscopía electrónica.

Los análisis se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) de bajo vacío JEOL JSM-6490LV equipado con una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS). En el análisis SEM se hace incidir un haz fino de electrones acelerados sobre la muestra, realizando un barrido en la superficie de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La señal emitida por los electrones y la radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda, variando su intensidad conforme la sonda barre la superficie de la muestra. El resultado son imágenes tridimensionales realistas de alta resolución de la superficie de los materiales analizados, permitiendo conocer la textura, la porosidad, y la forma y el tamaño de las partículas del material.

El equipo de SEM, tiene acoplada una sonda para llevar a cabo el microanálisis por EDS. Lo cual permite conocer la distribución de cada uno de los elementos químicos presentes en la muestra, ya que los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de estos elementos y cuya intensidad,



para una determinada longitud de onda, es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa longitud de onda. Con este análisis es posible obtener datos semicuantitativos de los elementos químicos presentes.

Para la preparación de la muestra, aproximadamente 10 mg de muestra en polvo, fueron colocados sobre una cinta de carbón y posteriormente se recubrió con oro para su análisis por EDS. Las condiciones de operación del microscopio fueron las siguientes: voltaje de aceleración de 20 kVs., con una distancia de trabajo de 11 mm, y un tamaño de haz de 60.

### 2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

Con la finalidad de complementar la caracterización de los materiales preparados por el método sol gel, se llevó a cabo el análisis por la técnica de espectroscopía de infrarrojo, en un equipo FTIR Nicolet 380. A través de este análisis fue posible detectar la presencia de los grupos funcionales orgánicos de las muestras frescas obtenidas por sol-gel y de aquellas que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, para eliminar toda la materia orgánica residual, ya que los materiales de partida en esta síntesis son organometálicos.

Esta técnica utiliza la radiación del espectro electromagnético que va desde  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $400\text{ cm}^{-1}$  (infrarrojo medio) y su efecto sobre la materia orgánica es producir vibraciones en los enlaces de la sustancia analizada. Ya



que este equipo cuenta con la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection), únicamente se colocaron aprox. 20 mg de muestra sobre la platina.

#### 2.2.4 Análisis térmico (DTA/TGA).

Normalmente, cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios importantes; es por eso que es importante determinar la naturaleza de dichos cambios, en función de la temperatura. Puesto que los materiales obtenidos por el método sol gel requieren ser calcinados a diferentes temperaturas, los cambios que experimenta durante el calentamiento fueron seguidos a través de la técnica de análisis térmico simultáneo. Este análisis permite detectar los procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra (DTA), e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos, así como la pérdida o ganancia en peso durante el calentamiento (TGA).

Para este análisis se utilizó un analizador térmico SDTQ600 TA Instruments, pesando aproximadamente 10 mg de muestra y 10 mg de material de referencia (alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los cuales fueron colocados en crisoles de platino. Se trabajó en un intervalo de temperatura que va desde 25°C hasta 850°C, bajo una rampa de calentamiento de 10°C/min haciendo pasar un flujo constante de  $\text{N}_2$  gas de 100 mL/min.

### 2.2.5 Fisisorción de gas Nitrógeno ( $N_2$ ).

Siguiendo con la caracterización de los materiales sintetizados, se realizó la determinación del área superficial de cada uno de ellos. Este análisis es fundamental para el control de la velocidad de interacción química entre diversas sustancias (sólidas, líquidas y gaseosas) ya que el resultado permite inferir sobre el área de contacto que presenta el material, la cual es uno de los factores importantes en la actividad fotocatalítica de un material semiconductor.

El análisis de las muestras en estudio se llevó a cabo en un analizador de Área Superficial NOVA 2000e Quantachrome Instruments mediante la determinación de la cantidad de  $N_2$  como absorbato (gas inerte), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica de 77 K. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Las mediciones se hicieron utilizando una muestra, evacuada y encerrada en una cámara enfriada en un baño de nitrógeno líquido, al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso, por medio del *manifold*. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa y, en consecuencia, el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la



muestra. Para este cálculo se utiliza la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Ec. 5) [62].

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$W$  = peso del gas adsorbido a presión relativa,  $P/P_0$

$W_m$  = peso del adsorbato de una monocapa de la superficie

$C$  = constante BET

Para estos análisis se utilizó una cantidad aproximada de muestra de 150 mg, utilizando una celda corta (aprox. 10 cm de largo) de cuarzo sin bulbo. Se midieron 10 puntos de  $P/P_0$  desde 0.025 hasta 0.3, los cuales caen dentro del intervalo de presiones donde se cumple la ecuación BET.

#### 2.2.6 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ).

Una propiedad fundamental en los materiales semiconductores a ser empleados como fotocatalizadores es la energía de banda prohibida,  $E_g$ . Conocer su valor permite predecir si el material podría ser activado bajo radiación UV o luz visible. Una manera de medir la  $E_g$  de los semiconductores es a través de su espectro de absorción. Experimentalmente, la pendiente observada en el espectro de absorción se relaciona directamente con el  $E_g$ , pues su presencia es atribuida a la transición fundamental del semiconductor,



ya que al pasar el electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se manifiesta en el espectro un rápido ascenso en la absorción a medida que aumenta la energía del fotón incidente sobre la muestra [63].

La medición de los espectros de cada uno de los materiales estudiados en este trabajo se llevó a cabo en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin-Elmer Lambda 35, que cuenta con una esfera de integración para el análisis de sólidos (análisis de reflectancia difusa). En el portamuestras se colocaron aproximadamente 500 mg de muestra, con el fin de cubrir el haz de incidencia emitido y se llevó a cabo un barrido espectral en un intervalo de longitud de onda entre 900 nm y 200 nm, con una velocidad de barrido de 480 nm/min. Posteriormente, se calculó la  $E_g$  mediante la ecuación de la energía (Ec. 6) [64].

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

$E$  = Energía de banda prohibida, eV

$h$  = Constante de Planck =  $4.14 \times 10^{-15}$  eV·s

$c$  = Velocidad de la luz =  $3.0 \times 10^8$  m

$\lambda$  = Longitud de onda, m, obtenida de la intersección de la pendiente con el eje X, en nm.

### 2.2.7 Análisis de desorción a temperatura programada (TPD).

La naturaleza ácida o básica de los materiales estudiados se determinó mediante la técnica de desorción de un gas con propiedades ácidas ( $\text{CO}_2$ ) o básicas ( $\text{NH}_3$ ), a una temperatura programada. Esto permitirá predecir el comportamiento del material semiconductor, al ser empleado como catalizador en reacciones de degradación fotocatalítica. Además, se podrá obtener otra información que será útil para la optimización de las condiciones de preparación de los sólidos estudiados. El equipo empleado para el análisis fue un analizador CHEMBET 3000 TPR/TPD Quantachrome Instruments.

Para estos análisis se utilizaron aproximadamente, 200 mg de muestra, calentada a  $300^\circ\text{C}$  durante 3 horas, haciendo pasar un flujo de He con el fin de arrastrar cualquier humedad o impureza presente en la superficie de la muestra. Posteriormente, se hizo pasar un flujo de  $\text{NH}_3$  o  $\text{CO}_2$ , en fase gas, durante 3 horas, para que se quimisorbiera. Enseguida, se calcinó a  $850^\circ\text{C}$  durante 3 horas, con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , haciendo pasar nuevamente un flujo de He y programando el software para la detección de las señales correspondientes al gas quimisorbido. Mediante una curva de calibración previamente realizada con los gases utilizados, se determinó la concentración del gas quimisorbido, calculando el porcentaje (%) de sitios ácidos o básicos, con respecto al área superficial previamente determinada de la muestra.



## 2.3 Pruebas fotocatalíticas.

Todos los materiales sintetizados fueron probados como fotocatalizadores en reacciones de degradación de compuestos orgánicos tóxicos presentes en solución acuosa, bajo radiación ultravioleta. Lo anterior se llevó a cabo con la finalidad de determinar su desempeño fotocatalítico, comparar su eficiencia en función del método de síntesis, y de sus características estructurales y morfológicas. Además de determinar el efecto de la energía de activación ( $E_g$ ) y área superficial.

Los compuestos orgánicos a degradar en las pruebas fotocatalíticas fueron: rodamina B y azul de metileno.

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor tipo batch equipado con una lámpara de Xenón de 6,500 K para la región visible; para la región ultravioleta se utilizó una lámpara monocromática (UVP; 115 V ~ 60 Hz, 0.16 Amps) con longitud de onda de 254 nm. A 200 mL de una solución de 10 ppm de RB, o 30 ppm de AM, se agregaron 150 y 200 mg de material como fotocatalizador, respectivamente. En las pruebas de degradación de AM, se agregó 1 mL de  $H_2O_2$  al 30%, el cual ha sido ampliamente estudiado en la degradación de AM, puesto que es un aceptor de electrones fotogenerados en el proceso fotocatalítico, promoviendo la separación de cargas; es decir, evita la recombinación de los pares hueco – electrón, dando como resultado la



generación de especies muy reactivas, como los radicales libres:  $\text{HO}^\bullet$  y grupos hidroxilos,  $\text{OH}^-$  [65].

La solución se dejó en agitación constante durante 1 hora y en total oscuridad, tiempo en el cual alcanzó el equilibrio de adsorción-desorción. Después, se encendió la lámpara, para dar inicio a la reacción de degradación fotocatalítica. El avance de la fotoreacción se realizó tomando alícuotas de aproximadamente 10 mL de solución, en lapsos definidos. La recuperación del fotocatalizador sólido se realizó por centrifugación y posterior decantación de la solución líquida.

La variación de la concentración de la solución en función del tiempo se midió en un espectrofotómetro de UV-Visible utilizando las longitudes de onda máxima de absorción de los colorantes ( $\lambda_{\text{max}}$  RB = 556.5 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  AM = 664 nm). Previamente, se determinaron las curvas de calibración de cada uno de los colorantes, y para ello se prepararon al menos 5 soluciones de concentración conocida, dentro del intervalo de medición.

Como es sabido que el Azul de Metileno es un colorante muy utilizado en la industria textil y, por lo tanto, es muy susceptible a ser absorbido, es común que su eficiencia fotocatalítica se vea afectada en este tipo de reacciones. Para compensar este efecto y favorecer la reacción, se decidió agregar 1 mL de una solución de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), al 30%. La adición de este reactivo

no influye directamente sobre la reacción, es decir, no hay oxidación del colorante por parte del  $H_2O_2$ , en estas condiciones experimentales. Una vez terminadas las reacciones de degradación, se recuperó el material semiconductor mediante centrifugación y posterior decantación de la solución.

Con los datos obtenidos de las curvas de degradación, se realizaron los cálculos para la determinación de los parámetros cinéticos, la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) y el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), para evaluar la eficiencia fotocatalítica de los diferentes óxidos semiconductores. Para ello, se consideró que las reacciones siguen un modelo de reacción de primer orden, por lo que los datos fueron tratados matemáticamente utilizando la siguiente ecuación [66]:

$$k = \frac{-\ln\left(\frac{C_{RB}}{C_{RB0}}\right)}{t}$$

Ec. 7

Donde:

$k$  = Constante de velocidad de reacción ( $\text{min}^{-1}$ )

$C_{RB}$  = Concentración del colorante a un tiempo  $t$  (ppm)

$C_{RB0}$  = Concentración inicial de RB (ppm)

$t$  = Tiempo de reacción (min)

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la realización del presente trabajo de investigación.

#### 3.1 Síntesis y caracterización de $\text{NaTaO}_3$ dopados con La, Sm, Nd e Y.

Los compuestos de  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ) dopados con La, Sm, Nd e Y, fueron sintetizados por el método sol-gel y por reacción en estado sólido. En los compuestos sintetizados por el método sol-gel se obtuvieron como productos polvos con tonalidades que iban desde el gris, para aquellos calcinados a  $400^\circ\text{C}$ , hasta llegar al color blanco, para las muestras calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . La presencia de la coloración grisácea se debe a la carbonización de la materia orgánica utilizada durante el proceso sol-gel; mientras que en la síntesis por estado sólido se obtuvieron polvos de color blanco. Todas las muestras preparadas fueron almacenadas en pequeñas bolsas de plástico herméticamente cerradas, para su posterior análisis de caracterización, el cual se describe y discute a continuación.



### 3.1.1 Análisis por difracción de rayos X en polvos (XRD).

En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas correspondientes a la síntesis de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con lantano por sol-gel, a pH 7 y tratado térmicamente a  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , por al menos 6 h. Entre cada tratamiento térmico se realizaron moliendas intermitentes, para lograr una buena homogeneización y ayudar a tener una mayor reactividad, con el fin de obtener la fase de interés. Los resultados indican que, al llevar a cabo la calcinación de la muestra fresca de sol-gel a  $400^\circ\text{C}$ , se observa que la muestra es amorfa y que, conforme se incrementa la temperatura de calcinación, se tiene la presencia de un material cristalino, el cual se observa desde los  $600^\circ\text{C}$ .

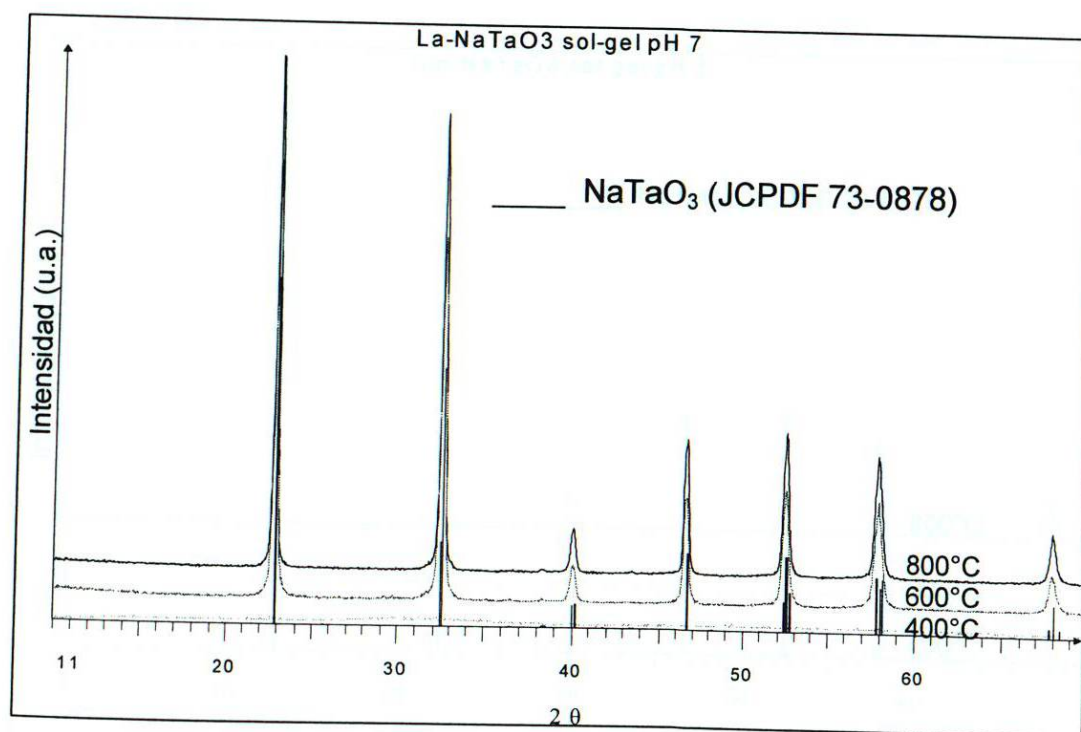


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X del compuesto de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La y sintetizado por sol-gel a pH 7.

De acuerdo con la información existente en la base de datos JCPDF, este material corresponde con la fase ortorrómbica  $\text{NaTaO}_3$ , según consta en la base de datos (JCPDF 73-0878) [67]. Puesto que no se observaron picos adicionales en las muestras calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , únicamente los correspondientes a la fase  $\text{NaTaO}_3$ , se puede concluir que se logró la obtención de la fase en forma pura, por el método sol gel. Un comportamiento similar se observó en los difractogramas obtenidos para los tantalatos dopados con Sm. En la Figura 3.2 se puede observar que desde la muestra fresca calcinada a  $400^\circ\text{C}$ , ya se tiene la presencia de la fase cristalina  $\text{NaTaO}_3$ ; sin embargo, el material es en su mayoría amorfo. A  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , se incrementa la cristalinidad de esta fase y, al parecer, se logró obtener pura, ya que no se observó la presencia de picos adicionales.

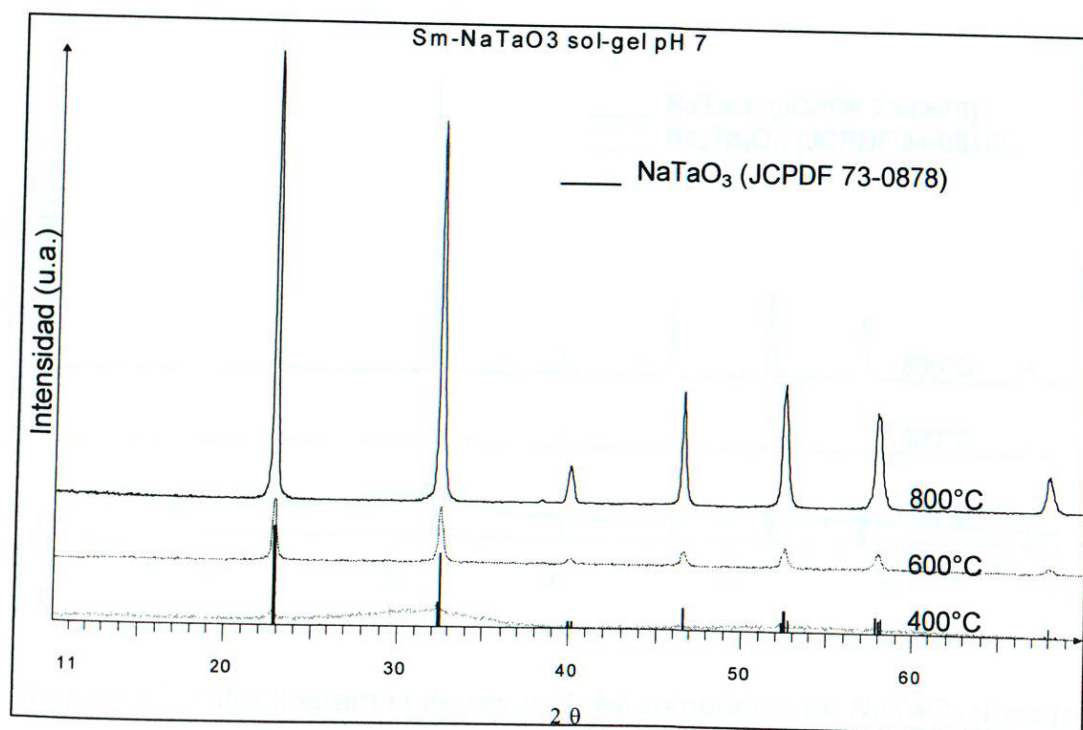


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X del compuesto de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Sm sintetizado por sol-gel a pH 7.

Cuando el compuesto de  $\text{NaTaO}_3$  es dopado con Nd, se observa que a  $400^\circ\text{C}$  es más notoria la presencia de los picos correspondientes a la fase cristalina  $\text{NaTaO}_3$ . Esta fase aumenta considerablemente a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  (ver Figura 3.3). Sin embargo, se detectó la presencia de picos adicionales que corresponden a otra fase de sodio y tántalo con la fórmula general  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  (JCPD 84-0810), la cual es una fase metaestable de menor simetría que la fase  $\text{NaTaO}_3$  (fase  $\text{NaTaO}_3$  = ortorrómbica,  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  = monoclinica). A través de la intensidad de los picos principales de cada una de las fases presentes, se determinó que la fase  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  se encuentra en una proporción menor al 15%.

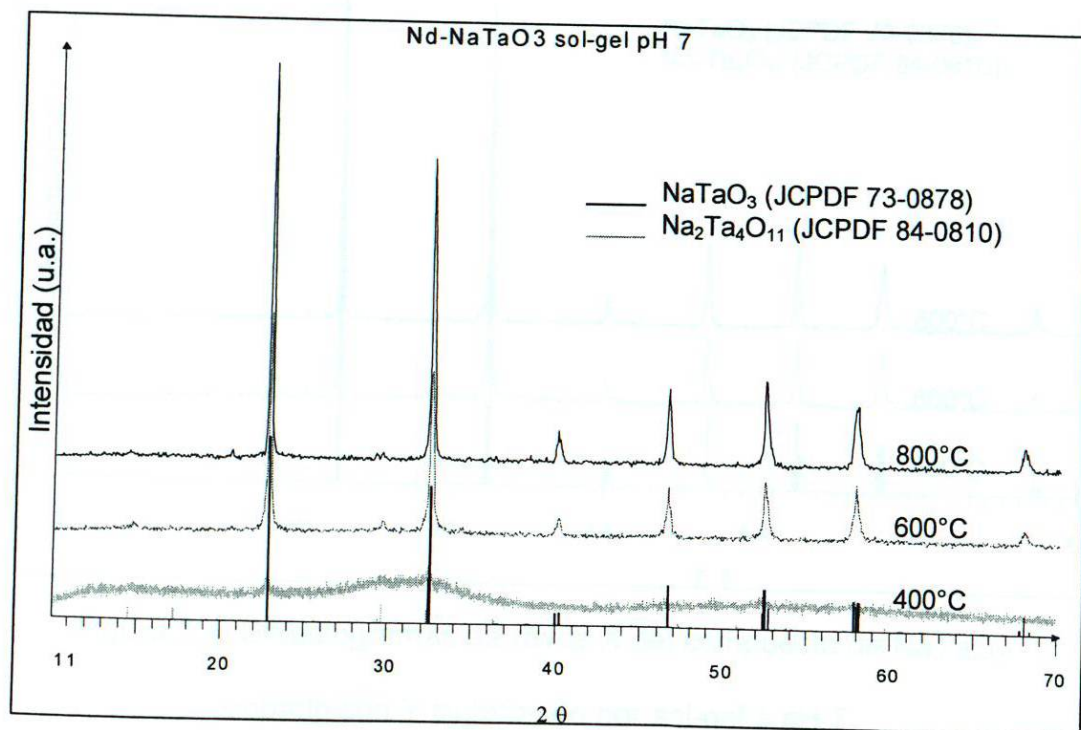


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X del compuesto de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Nd sintetizado por sol-gel a pH 7.



En la Figura 3.4 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Y. Para este caso, en la muestra calcinada a  $400^\circ\text{C}$ , es más evidente la presencia de los picos correspondientes a la fase  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  que en los casos anteriores. Al igual que en los demás casos, la cristalinidad de la fase  $\text{NaTaO}_3$  se incrementa al aumentar la temperatura de calcinación; sin embargo, también aumenta la cristalinidad de la fase  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  (JCPDF 84-0810). Para este sistema se encontró que la proporción de esta fase es menor al 5%.

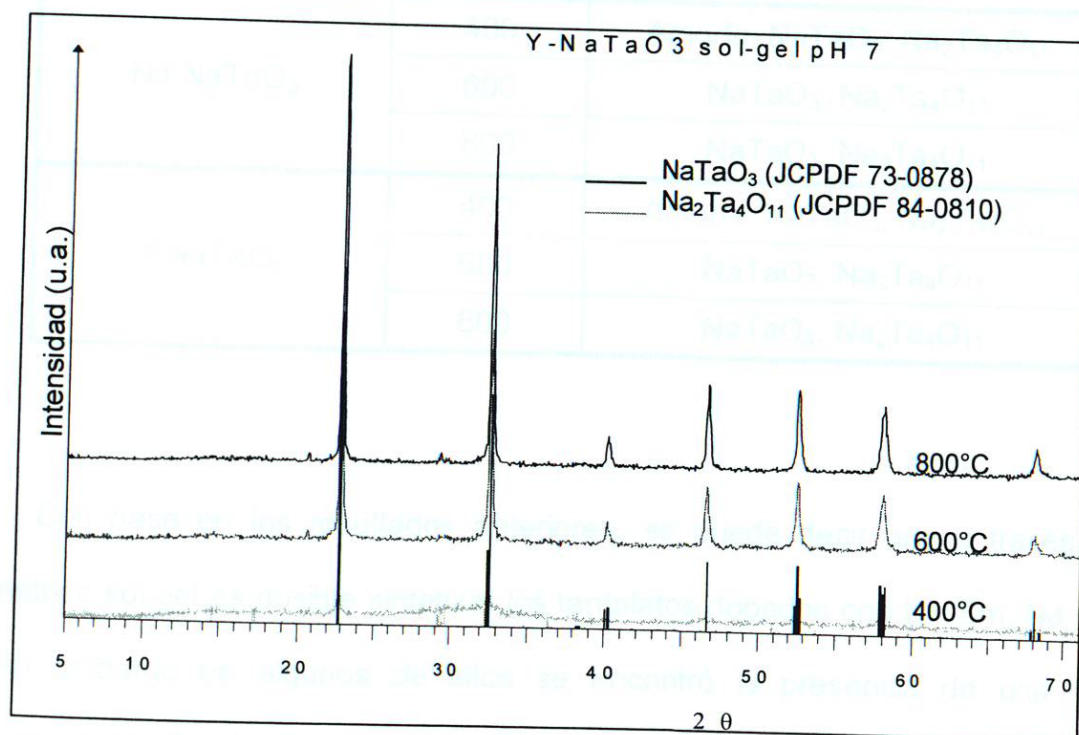


Figura 3.4. Difractogramas de rayos X del compuesto de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Y sintetizado por sol-gel a pH 7.

En la Tabla I se resumen las fases presentes en estos compuestos identificadas por rayos X.

Tabla I

Fases presentes en los tantalatos dopados preparados por sol-gel a pH 7.

Compuesto	T, °C	Fases presentes
La-NaTaO <sub>3</sub>	400	Amorfa
	600	NaTaO <sub>3</sub>
	800	NaTaO <sub>3</sub>
Sm-NaTaO <sub>3</sub>	400	Amorfa
	600	NaTaO <sub>3</sub>
	800	NaTaO <sub>3</sub>
Nd-NaTaO <sub>3</sub>	400	Amorfa, NaTaO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
	600	NaTaO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
	800	NaTaO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
Y-NaTaO <sub>3</sub>	400	Amorfa, NaTaO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
	600	NaTaO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
	800	NaTaO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>11</sub>

Con base en los resultados anteriores, se puede decir que a través del método sol-gel es posible sintetizar los tantalatos dopados con La, Sm, Nd e Y. Sin embargo en algunos de ellos se encontró la presencia de una fase secundaria, Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Al parecer, la presencia del agente dopante está retardando la cristalización de la fase NaTaO<sub>3</sub> y permite la aparición de la fase Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> en el siguiente orden, Y > Nd > Sm > La. Además, la presencia de esta última fase, Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, se ve favorecida en las muestras calcinadas a 800°C, por la posible volatilización de óxido de sodio durante la síntesis.

Se decidió llevar a cabo el refinamiento, por el método Rietveld, de los parámetros de celda de cada uno de los compuestos sintetizados, y para ello se utilizó el programa TOPAS RTM. Para este cálculo se tomaron como base los datos reportados para la fase ortorrómbica  $\text{NaTaO}_3$ , Pcmn,  $a = 5.5213 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.7952 \text{ \AA}$ , y  $c = 5.4842 \text{ \AA}$  [JCPDF 73-0878]. Los resultados de este análisis, así como los del análisis por EDS se muestran en los apéndices, al final de este documento.

Puesto que se han encontrado reportes de trabajos con compuestos semiconductores que han mostrado buenas propiedades físico-químicas cuando son sintetizados a pH básico [42], se decidió llevar a cabo la síntesis de los tantalatos de sodio dopados con Sm, La, Nd e Y a pH 9.

En la Figura 3.5 se observaron los patrones de DRX del tantalato de sodio dopado con La y, a diferencia de la muestra sintetizada a pH 7, desde  $400^\circ\text{C}$  se tiene la presencia de las fases  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ , las cuales incrementan su cristalinidad a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ .



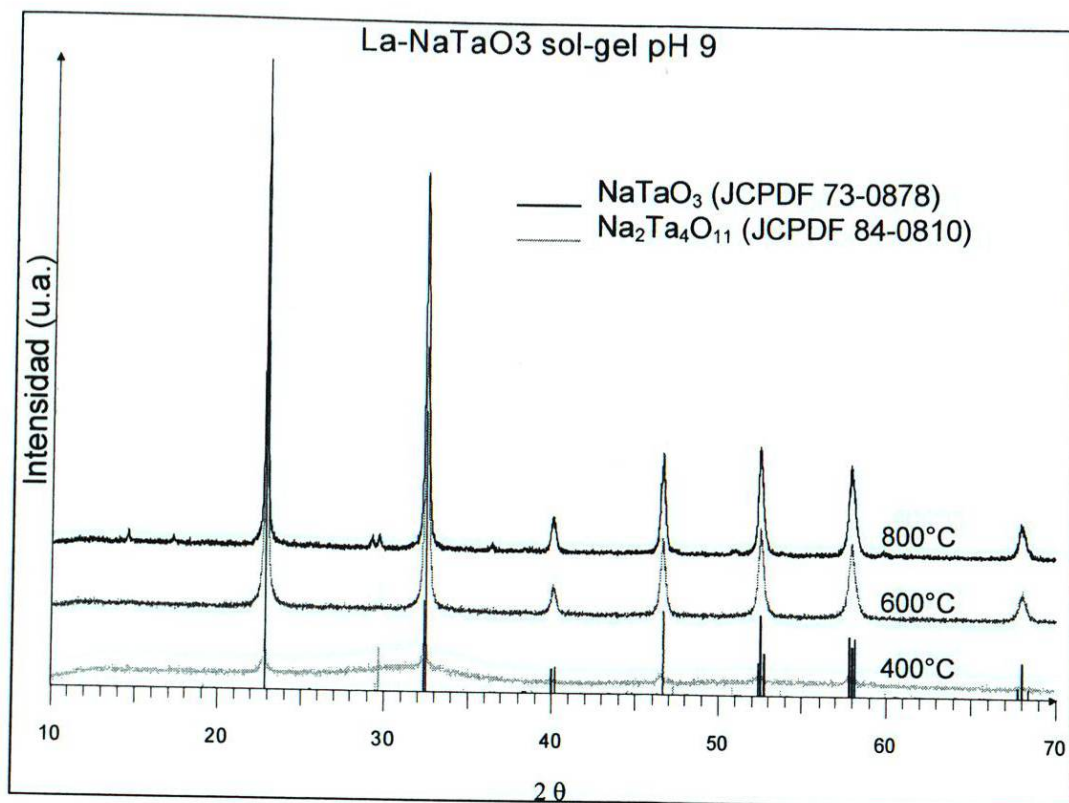


Figura 3.5. Difractogramas de rayos X del compuesto de NaTaO<sub>3</sub> dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 9.

Con el compuesto dopado con Sm a pH 9 también se observaron diferencias con respecto al sintetizado a pH 7 (ver Figura 3.6). Primeramente, a 400°C, la muestra se obtuvo completamente amorfa. A 600°C, aparece la fase NaTaO<sub>3</sub> (JCPDF 73-0878) cuya cristalinidad aumenta al calcinar la muestra a 800°C.

Un aspecto importante para mencionarlo en esta síntesis es que a 600°C también se detectó la presencia de la fase Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (JCPDF 84-0810); sin embargo, ésta desaparece por completo a 800°C.

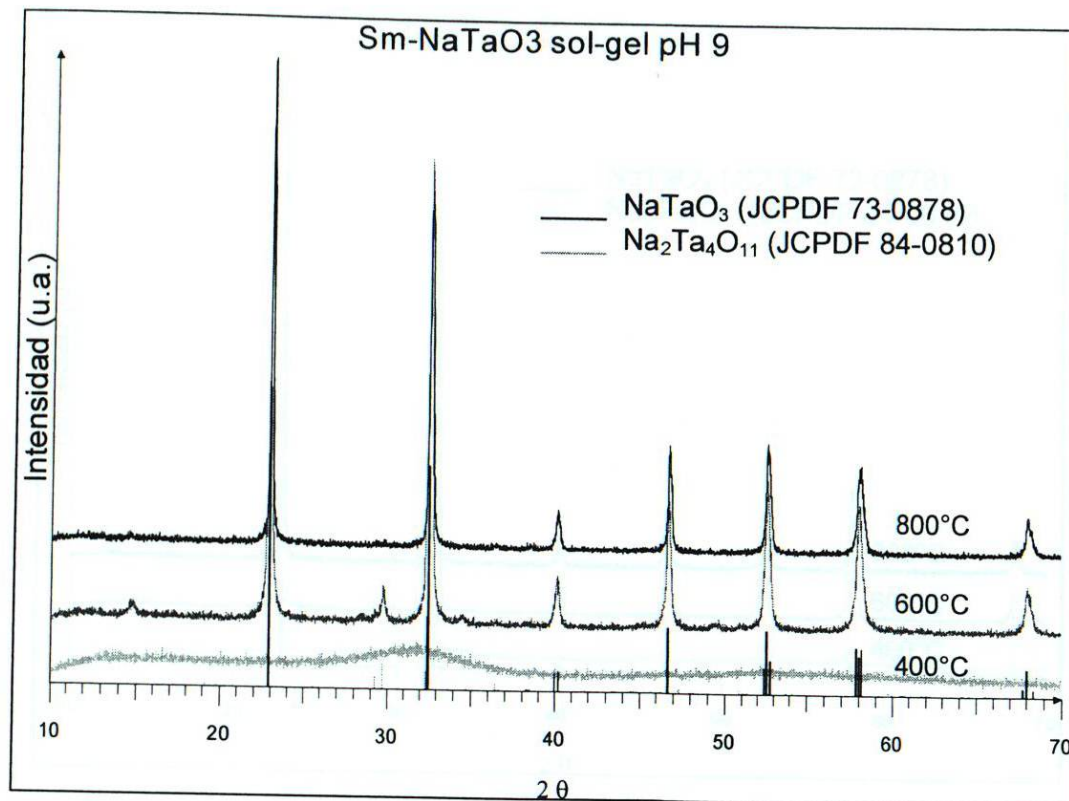


Figura 3.6. Difractogramas de rayos X del compuesto de NaTaO<sub>3</sub> dopado con Sm sintetizado por sol-gel a pH 9.

En el caso de las muestras de tantalato dopadas con Nd e Y, se observó que al calcinar a 400°C aparece la fase de NaTaO<sub>3</sub>, así como también la presencia de la fase Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, esta última se sigue presentando en las muestras calcinadas a 600°C (ver figuras 3.7 y 3.8). A 800°C, en ambas muestras, únicamente se observó la presencia de la fase NaTaO<sub>3</sub>.

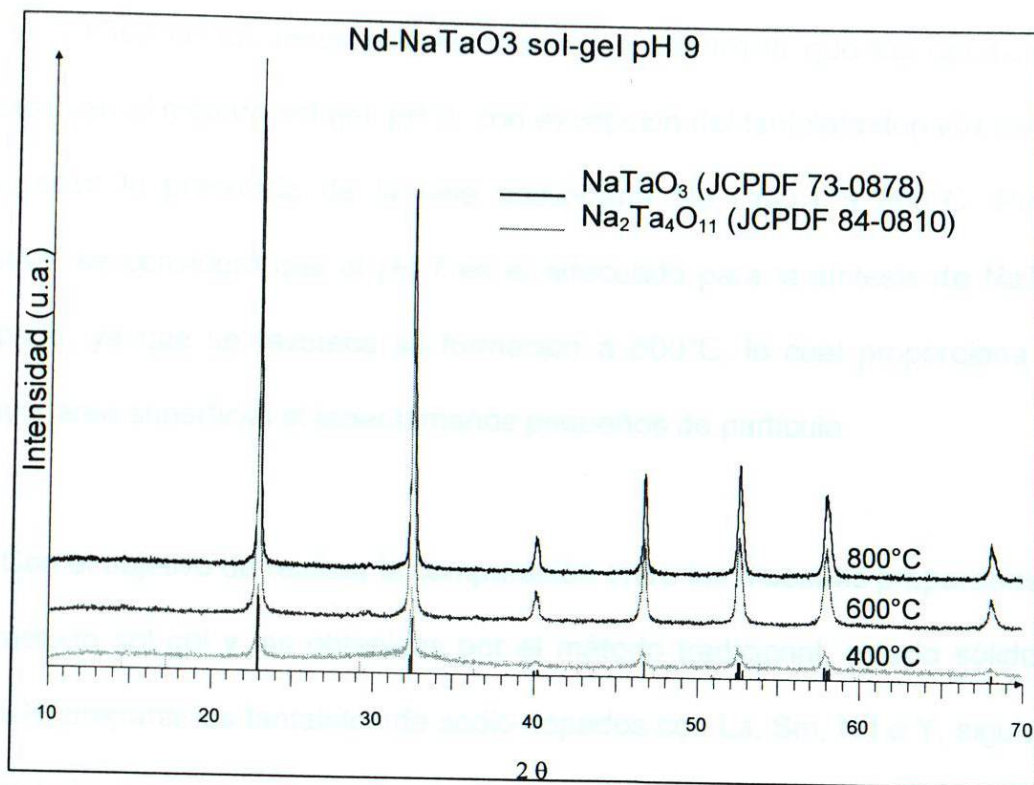


Figura 3.7. Difractogramas de rayos X del compuesto de NaTaO<sub>3</sub> dopado con Nd sintetizado por sol-gel a pH 9.

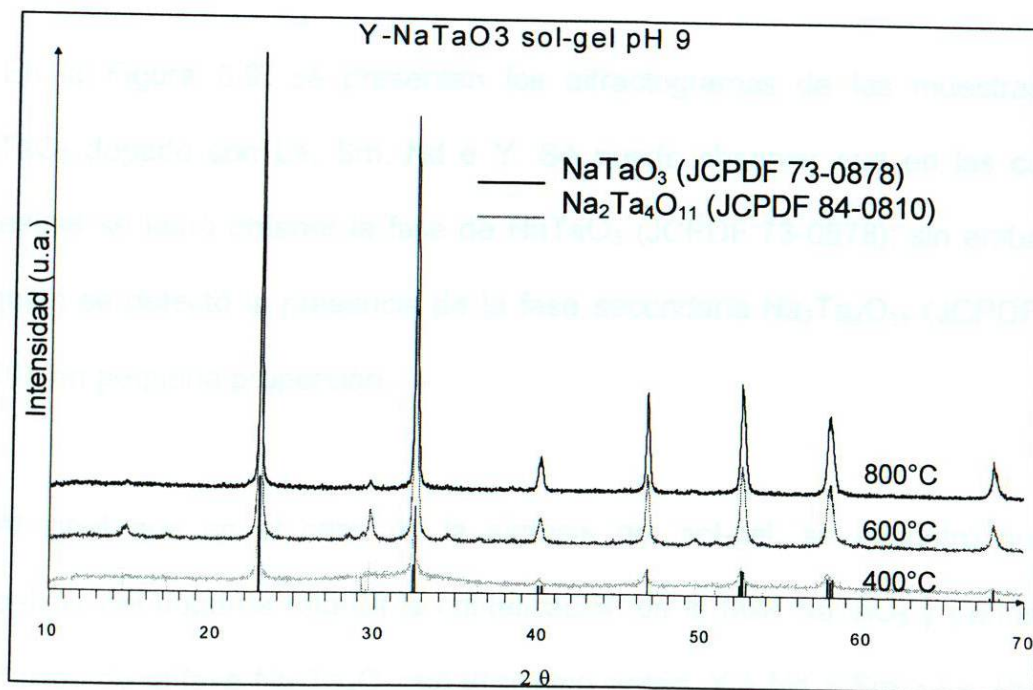


Figura 3.8. Difractogramas de rayos X del compuesto de NaTaO<sub>3</sub> dopado con Y sintetizado por sol-gel a pH 9.



Con base en los resultados anteriores, se determinó que las condiciones básicas en el método sol gel, pH 9, con excepción del tantalato dopado con La, favorecen la presencia de la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  a  $800^\circ\text{C}$ . Por tal motivo, se consideró que el pH 7 es el adecuado para la síntesis de  $\text{NaTaO}_3$  dopado, ya que se favorece su formación a  $600^\circ\text{C}$ , lo cual proporciona una mayor área superficial al tener tamaños pequeños de partícula.

Con el objetivo de realizar la comparación entre las muestras preparadas por el método sol gel y las obtenidas por el método tradicional, estado sólido, se decidió preparar los tantalatos de sodio dopados con La, Sm, Nd e Y, siguiendo el método de síntesis por reacción en estado sólido reportado en bibliografía [31].

En la Figura 3.9, se presentan los difractogramas de las muestras de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, Sm, Nd e Y. Se puede observar que en las cuatro muestras se logró obtener la fase de  $\text{NaTaO}_3$  (JCPDF 73-0878); sin embargo, también se detectó la presencia de la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  (JCPDF 84-0810), en pequeña proporción.

Al igual que en el caso de la síntesis por sol-gel, se encontró que la presencia del dopante retarda la cristalización de la fase  $\text{NaTaO}_3$  y permite la formación de la fase  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  en el mismo orden,  $\text{Y} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{La}$ . Puesto que la reacción en estado sólido se lleva a cabo a  $850^\circ\text{C}$ , durante 12 h, al

parecer también se presenta volatilización de óxido de sodio, lo que favorece la formación de la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ .

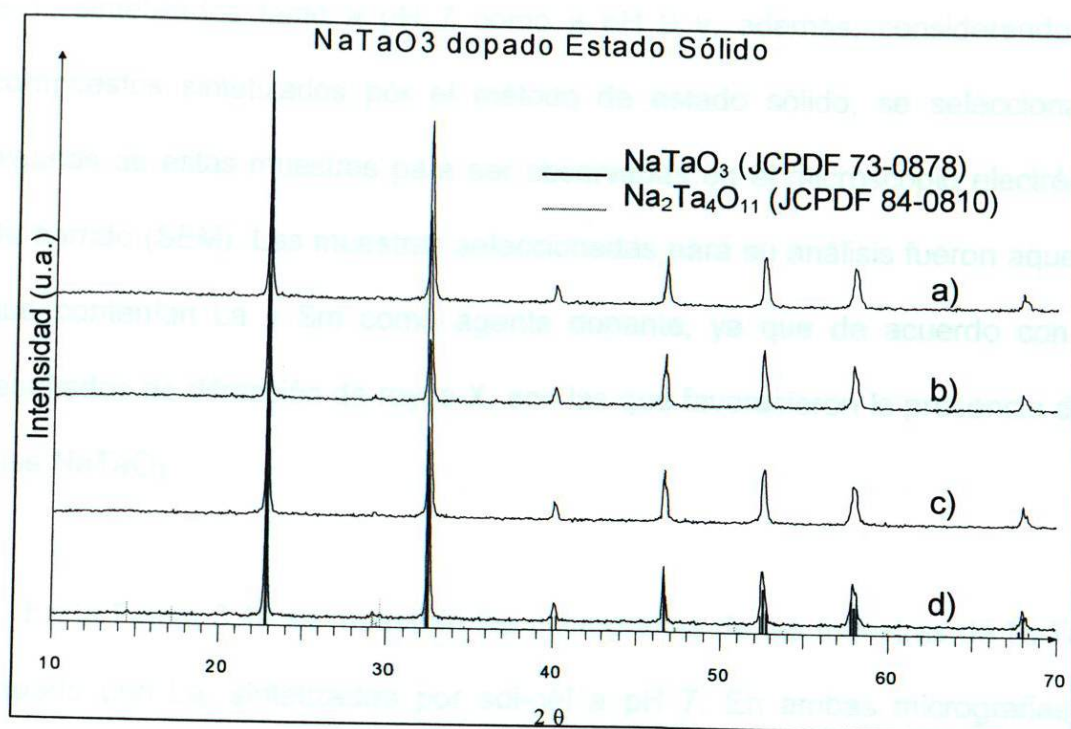


Figura 3.9. Difractogramas de rayos X del compuesto de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con a) La, b) Sm, c) Nd e d) Y sintetizado por estado sólido a  $850^\circ\text{C}$ .

De acuerdo con los resultados de síntesis, a través del método sol-gel, se logró obtener por primera vez los compuestos  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con Sm, La, Nd e Y con estructura tipo  $\text{NaTaO}_3$ . Desde los  $600^\circ\text{C}$  se observó la presencia de la fase  $\text{NaTaO}_3$ , la cual a  $800^\circ\text{C}$  se aprecia totalmente cristalina. Esta fase cristaliza en el sistema ortorrómbico  $Pcmn$  que tiene los siguientes parámetros de celda  $a = 5.5213 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.7952 \text{ \AA}$ , y  $c = 5.4842 \text{ \AA}$  [JCPDF 73-0878].



### 3.1.2 Caracterización estructural por microscopía electrónica.

Debido a la gran cantidad de muestras de  $\text{NaTaO}_3$  dopados con La, Sm, Nd e Y, sintetizados tanto a pH 7 como a pH 9 y, además, considerando los compuestos sintetizados por el método de estado sólido, se seleccionaron algunas de estas muestras para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Las muestras seleccionadas para su análisis fueron aquellas que contenían La y Sm como agente dopante, ya que de acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X, son las que favorecieron la presencia de la fase  $\text{NaTaO}_3$ .

En la Figura 3.10 se muestran las micrografías de las muestras de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, sintetizadas por sol-gel a pH 7. En ambas micrografías se puede observar la presencia de nanopartículas, algunas de ellas aglomeradas, entre sí. Estos aglomerados tienden a presentar una forma esférica para ambas muestras.

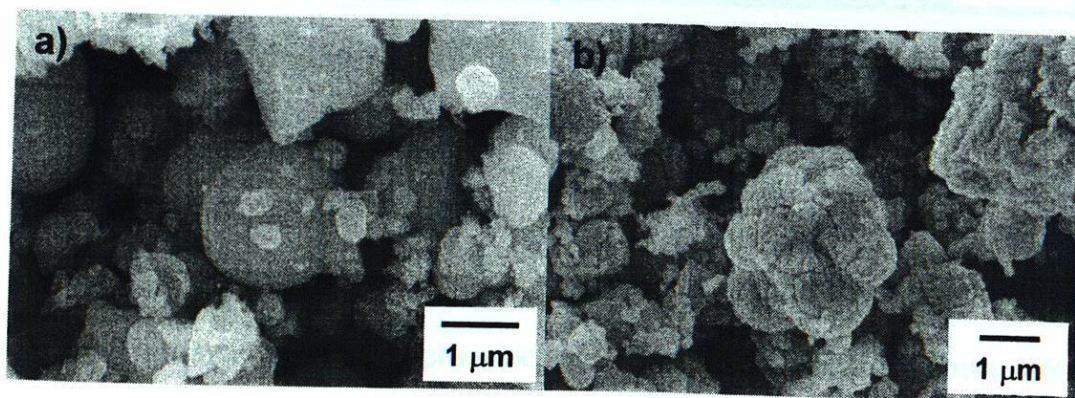


Figura 3.10. Micrografías SEM de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 7 y calcinado a: a)  $600^\circ\text{C}$  y b)  $800^\circ\text{C}$ .



De acuerdo con lo observado en las micrografías, las partículas de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La y calcinado a  $600^\circ\text{C}$  presentan mucho menor tamaño que las del compuesto calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

Al dopar  $\text{NaTaO}_3$  con Sm a pH 7 se observó en las micrografías que las partículas son de menor tamaño que las observadas para el compuesto dopado con La. Aunque también forman aglomerados, éstos presentan formas irregulares (ver Figura 3.11). Tanto la muestra calcinada a  $600^\circ\text{C}$  como la calcinada a  $800^\circ\text{C}$  presentaron una morfología similar y homogénea. Sin embargo, al igual que en el caso anterior, la muestra calcinada a  $600^\circ\text{C}$  mostró el menor tamaño de partícula.

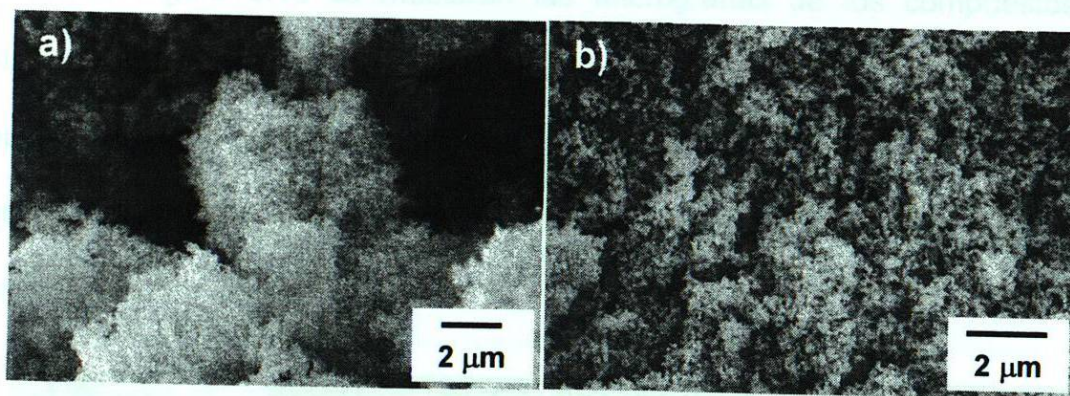


Figura 3.11. Micrografías SEM de  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7 y calcinado a: a)  $600^\circ\text{C}$  y b)  $800^\circ\text{C}$ .

En el caso de la muestra de  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, sintetizado a pH 9, se observó con mayor claridad la presencia de los aglomerados de forma esférica anteriormente mencionados, cuya formación se asocia con la presencia de nanopartículas (ver Figura 3.12). En este caso las partículas detectadas



presentan un tamaño menor que el de las observadas en las muestras sintetizadas a pH 7 y calcinadas a 600°C y 800°C.

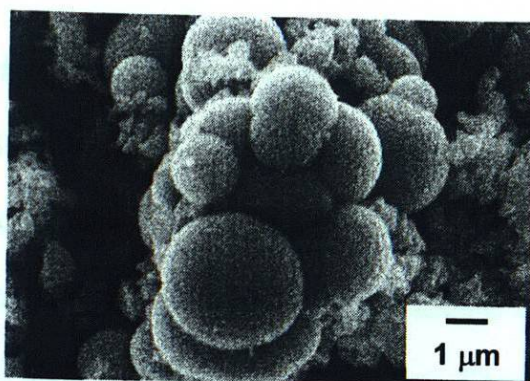


Figura 3.12. Micrografías SEM de  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 9 y calcinado a 800°C.

En la Figura 3.13 se muestran las micrografías de los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con La y Sm, sintetizados por estado sólido. En general, se puede observar que el tamaño de las partículas es mucho más grande, del orden de micras, que las nanopartículas observadas en las muestras preparadas por sol gel.

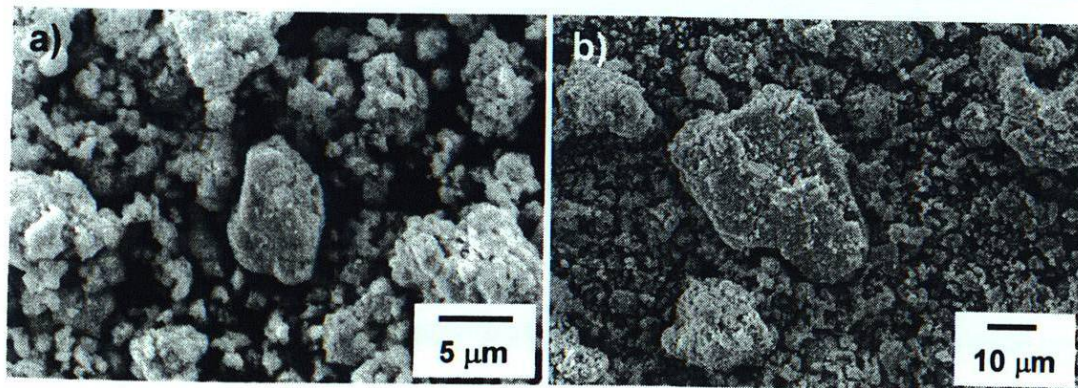


Figura 3.13. Micrografías SEM de  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con: a) La y b) Sm, sintetizados por estado sólido.

En este caso, la morfología observada para ambas muestras es heterogénea, y con partículas sinterizadas que van desde  $5\text{ }\mu\text{m}$  hasta  $20\text{ }\mu\text{m}$ .

Con la finalidad de corroborar el tamaño de las partículas observadas anteriormente por SEM, se llevó a cabo su caracterización a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). En la Figura 3.14 se puede observar claramente la presencia de nanopartículas correspondientes a los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$  dopados con Sm y La. En ambas micrografías se observa que el tamaño de las nanopartículas es menor que  $50\text{ nm}$ .

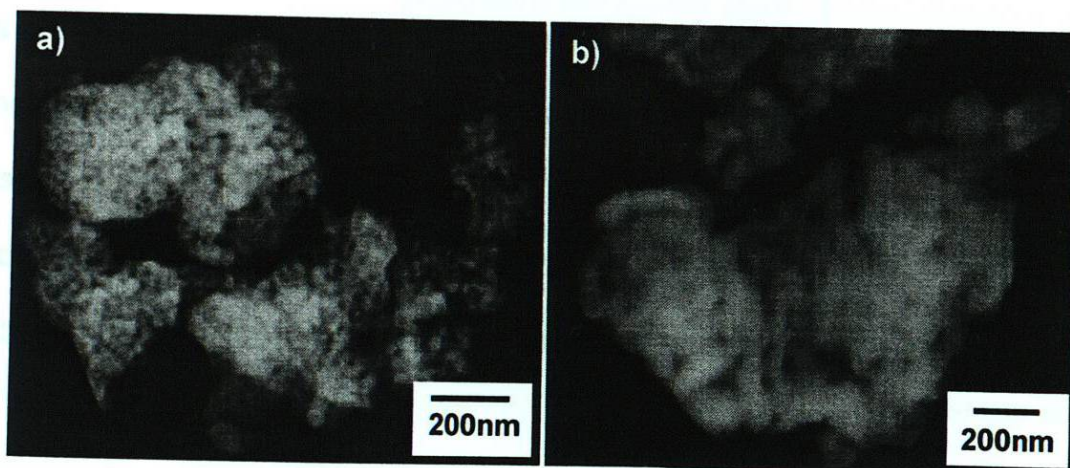


Figura 3.14. Micrografías TEM de compuestos  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con: a) Sm y b) La, sintetizados por sol gel y calcinados a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Con lo observado en las micrografías anteriores queda de manifiesto que a través del método de síntesis de sol-gel se logró la preparación de compuestos con tamaño de partícula en escala nanométrica lo cual se traduce a áreas



específicas grandes que pueden influir en un aumento de la eficiencia fotocatalítica de estos materiales semiconductores.

### 3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

Cada una de las muestras sintetizadas, tanto por estado sólido como por sol gel, se analizaron por la técnica de espectroscopía de Infrarrojo. En las muestras frescas de sol gel se detectó la presencia de bandas correspondientes a los grupos orgánicos residuales. Mientras que en las muestras calcinadas a 800°C y aquellas preparadas por estado sólido a 850°C, se observó únicamente la presencia de la banda correspondiente al enlace carbón-oxígeno, y al enlace metálico M—O. A manera de ejemplo, en la Figura 3.15 se presentan los espectros de FTIR de las muestras de NaTaO<sub>3</sub>, dopada con La, sintetizada por sol-gel a pH 7, tanto la muestra fresca como la calcinada a 800°C, y también la correspondiente sintetizada por reacción en estado sólido.

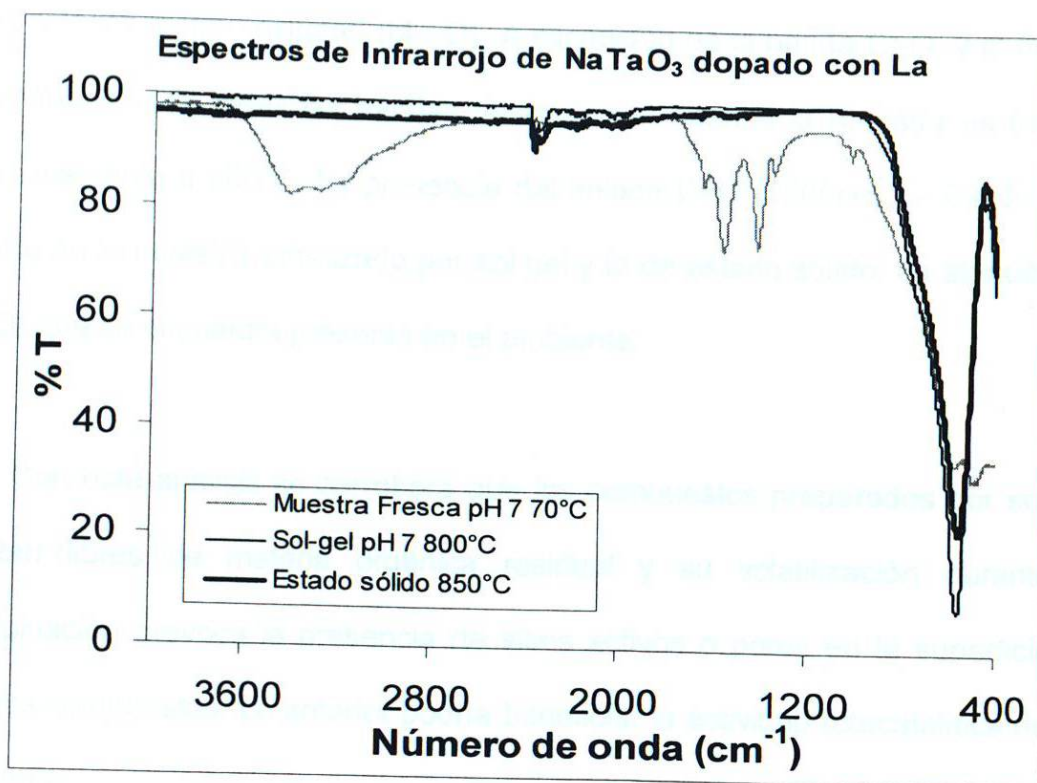


Figura 3.15. Espectros de Infrarrojo de la fase  $\text{NaTaO}_3$  dopada con La.

El espectro de la muestra fresca presenta una serie de bandas de absorción, una de ellas ancha aproximadamente a  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al tensionamiento del enlace O—H del agua y alcoholes, provenientes de la síntesis por sol-gel. Además se observaron dos pequeñas bandas aproximadamente a  $1415\text{ cm}^{-1}$  y  $1348\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son características de las absorciones de la flexión del enlace O—H y la tensión del enlace C—O del alcohol primario, provenientes del solvente utilizado en la reacción, etanol. También se pueden apreciar dos bandas de absorción por flexión de los enlaces C—H aproximadamente a  $1560\text{ cm}^{-1}$  y  $1416\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los grupos orgánicos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$ , respectivamente. Finalmente, se observó una banda fuerte a aproximadamente  $570\text{ cm}^{-1}$ , la cual es atribuida a

los enlaces metal—oxígeno (M—O). A excepción de la banda C=O, y el enlace metálico M—O, todas las bandas desaparecen cuando la muestra es tratada térmicamente a 800°C. La presencia del enlace C=O ( $2200\text{cm}^{-1}$  –  $2300\text{ cm}^{-1}$ ), tanto en la muestra sintetizada por sol gel y la de estado sólido, es atribuible al  $\text{CO}_2$  que se encuentra presente en el ambiente.

Con este análisis se corrobora que los compuestos preparados por sol gel están libres de materia orgánica residual y su volatilización durante la calcinación provoca la presencia de sitios activos o poros en la superficie de estos compuestos. Lo anterior podría beneficiar la actividad fotocatalítica de los mismos.

#### 3.1.4 Análisis térmico (DTA/TGA).

En la siguiente figura se muestran los termogramas de la muestra fresca de  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, preparado por sol-gel a pH 7 (ver Figura 3.16). Podemos observar una pérdida inicial por debajo de los 100°C, debido a la eliminación del agua, la cual está asociada a la presencia de un primer pico endotérmico (identificado como A). De 250°C a 500°C se presenta una segunda pérdida en peso, asociada a un segundo pico endotérmico (B), atribuido a la volatilización de la materia orgánica. Por encima de los 500°C, el peso se mantuvo constante, y un pico exotérmico que fue detectado (C), se relacionó con la cristalización de la fase  $\text{NaTaO}_3$ .



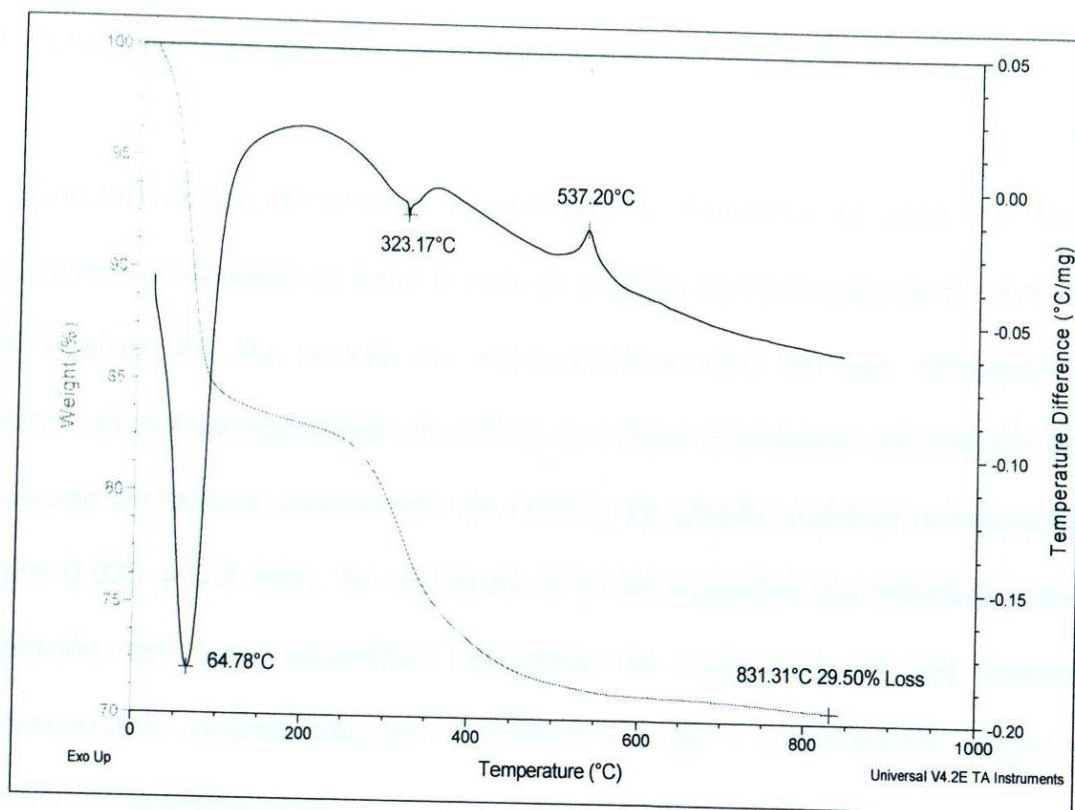


Figura 3.16. Termograma de la muestra fresca de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La preparado vía sol-gel a pH 7.

Los resultados obtenidos de este análisis corroboraron lo observado anteriormente por difracción de rayos-X, en donde las muestras calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  mostraron la presencia de la fase  $\text{NaTaO}_3$  (ver Figura 3.1). Características similares se observaron en el resto de las muestras sintetizadas. Lo anterior confirma lo observado por difracción de rayos X y el análisis de Infrarrojo al concluir que toda la materia orgánica se elimina durante el proceso de calcinación y que desde los  $600^\circ\text{C}$  únicamente se tiene la presencia de la fase  $\text{NaTaO}_3$ . La cristalización de la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  no alcanzó a ser detectada por esta técnica, probablemente por encontrarse en una proporción tan pequeña, de acuerdo con lo observado mediante rayos X.

Como se puede observar; en general, el área superficial específica disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. El compuesto que presentó el mayor valor de área superficial fue el  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7 ( $60 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $400^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $600^\circ\text{C}$  y  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $800^\circ\text{C}$ ). Los compuestos sintetizados por sol gel a pH 7 presentaron mayores valores de área superficial específica que aquellos sintetizados a pH 9. En contraparte, los compuestos que mostraron los valores más pequeños de área superficial específica fueron aquellos sintetizados por estado sólido ( $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Los altos valores de área superficial de cada uno de los compuestos preparados por sol gel confirman el hecho de que a través de este método se obtienen nanopartículas de  $\text{NaTaO}_3$  dopados con Sm y La, algo que no había sido posible por otros métodos reportados en bibliografía [31,39,68-70]. Lo anterior puede beneficiar la aplicación de este tipo de compuestos en el área de la fotocatalisis ambiental; ya que, en muchos de los casos, las propiedades semiconductoras de un determinado material se ven modificadas por el incremento en su área superficial específica.

### 3.1.6 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ).

Mediante la técnica de espectrofotometría de UV-Vis, se determinó la longitud de onda a la cual los óxidos semiconductores comienzan a absorber radiación ultravioleta o visible, y con los espectros de absorción obtenidos se

calculó la energía de banda prohibida,  $E_g$ , de éstos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.18.

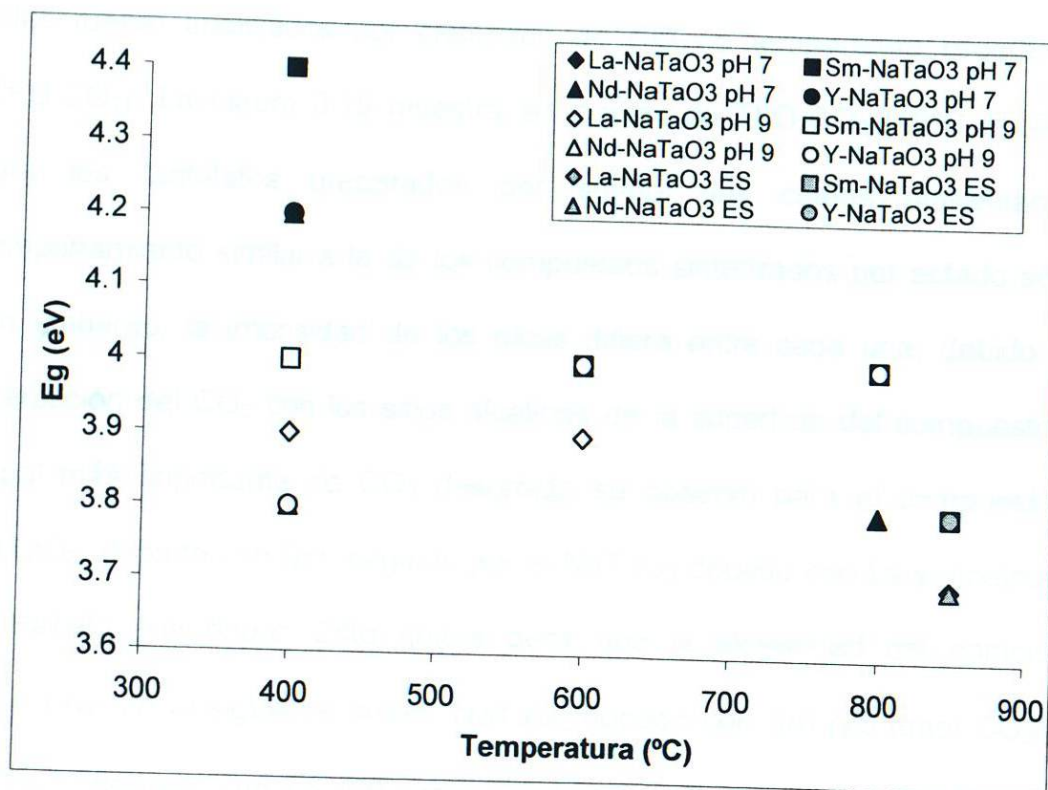


Figura 3.18. Valores de  $E_g$  para  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, Sm, Nd e Y.

Como se puede observar, los valores de  $E_g$  están por arriba de 3.6 eV, lo que nos indica que los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$  dopados con La, Sm, Nd e Y absorben a longitudes de onda menores a 400 nm. Lo anterior sugiere que para poder lograr la excitación de los electrones es necesario irradiarlos con luz ultravioleta, para tener un mejor desempeño fotocatalítico.



### 3.1.7 Análisis de desorción a temperatura programada (TPD).

Para determinar la naturaleza química de la superficie de los tantalatos, éstos fueron analizados por desorción de  $\text{CO}_2$ , a temperatura programada (TPD- $\text{CO}_2$ ). La Figura 3.19 muestra las curvas de TPD- $\text{CO}_2$  ( $40^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ ) para los tantalatos preparados por sol-gel, las cuales presentan un comportamiento similar a la de los compuestos sintetizados por estado sólido. Sin embargo, la intensidad de los picos difiere entre cada una, debido a la interacción del  $\text{CO}_2$  con los sitios alcalinos de la superficie del compuesto. La señal más importante de  $\text{CO}_2$  desorbido se observó para el compuesto de  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm, seguido por el  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La y, finalmente, el  $\text{NaTaO}_3$  sin dopar. Esto quiere decir que la alcalinidad del compuesto disminuye en el siguiente orden:  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Sm ( $25 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}$ ) >  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La ( $20 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}$ ) >  $\text{NaTaO}_3$  ( $13 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}$ ). Las muestras preparadas por estado sólido presentaron el mismo comportamiento; sin embargo, la alcalinidad fue menor que el 50% ( $6 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}$ ), en comparación con la obtenida mediante los compuestos sintetizados por sol-gel. Lo anterior probablemente se debe a que durante la calcinación de las muestras preparadas por sol gel se produce la volatilización del agua y los solventes orgánicos, lo que ocasiona la formación de sitios activos o poros en la superficie de la muestra.

Con base en estos resultados, se puede decir que los tantalatos poseen sitios básicos (presentes a bajas temperaturas) y esto probablemente favorezca la adsorción de moléculas orgánicas, lo cual podría traducirse en una mayor eficiencia fotocatalítica para estos semiconductores.

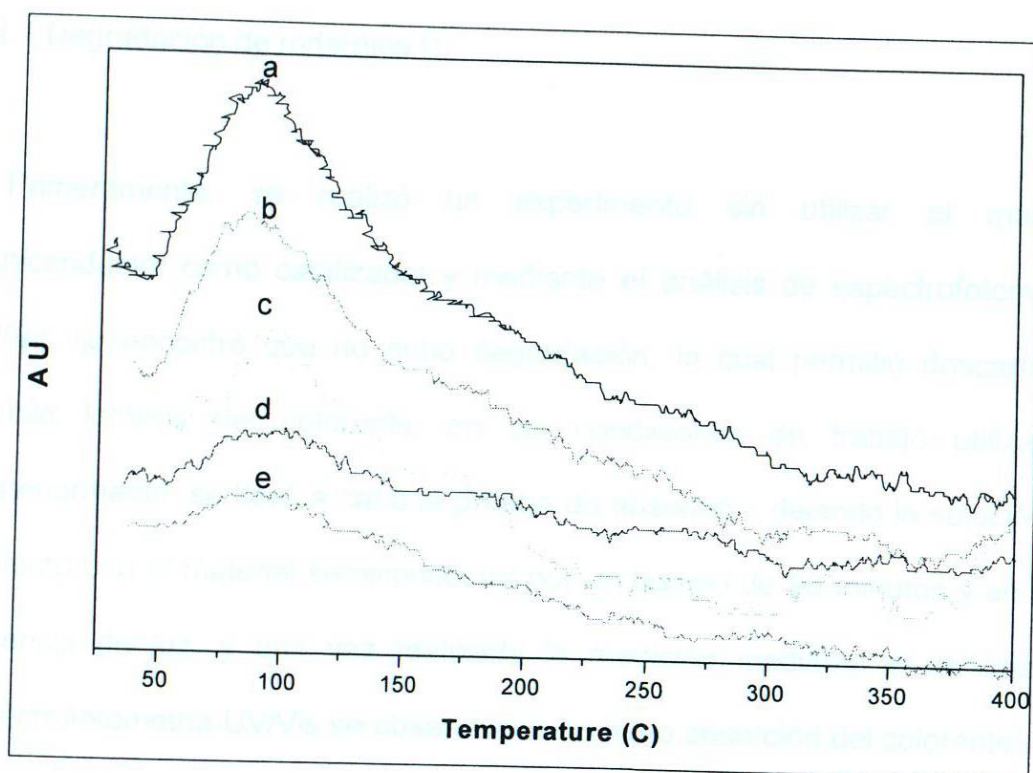


Figura 3.19. Análisis TPD-CO<sub>2</sub> de a) Sm-NaTaO<sub>3</sub>, b) La-NaTaO<sub>3</sub>, c) NaTaO<sub>3</sub>, sintetizados por sol-gel a pH 7 y calcinados a 800°C y d) La-NaTaO<sub>3</sub> y e) Sm-NaTaO<sub>3</sub> sintetizados por estado sólido.

Una vez sintetizados y caracterizados los compuestos, se realizaron las pruebas necesarias para evaluar su desempeño fotocatalítico en las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos en solución acuosa.

### 3.2 Pruebas fotocatalíticas de NaTaO<sub>3</sub> dopados con La, Sm, Nd e Y.

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante las pruebas fotocatalíticas de los compuestos de de NaTaO<sub>3</sub> dopado con La, Sm, Nd e Y.

#### 3.2.1 Degradación de rodamina B.

Primeramente, se realizó un experimento sin utilizar el material semiconductor como catalizador y mediante el análisis de espectrofotometría UV/Vis se encontró que no hubo degradación, lo cual permitió descartar la posible fotólisis del colorante, en las condiciones de trabajo utilizadas. Posteriormente, se llevó a cabo la prueba de absorción, dejando la solución en contacto con el material semiconductor por un tiempo de 90 minutos y en total ausencia de luz, y una vez realizada la medición mediante el análisis de espectrofotometría UV/Vis se observó que no hubo absorción del colorante.

Una vez descartados los efectos de fotólisis y absorción, se realizaron las pruebas fotocatalíticas bajo luz UV. Se utilizaron 250 mg de catalizador y 200 mL de una solución de 10 ppm RB, la cual fue irradiada por una lámpara de UV, a una longitud de onda de 254 nm, por un tiempo de 6 h a 8 h; durante este tiempo se realizaron muestreos para seguir la evolución de la reacción de degradación, a través el análisis de espectrofotometría UV/Vis.



La Figura 3.20 muestra las curvas de degradación de la RB, en donde se puede observar que el compuesto  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 7 y calcinada a  $800^\circ\text{C}$ , mostró una mayor degradación ( $>90\%$ ), seguida de la muestra calcinada a  $600^\circ\text{C}$ ; la cual presentó una degradación de aprox.  $80\%$ , mientras que la muestra calcinada a  $400^\circ\text{C}$  mostró tan sólo una degradación del  $60\%$ .

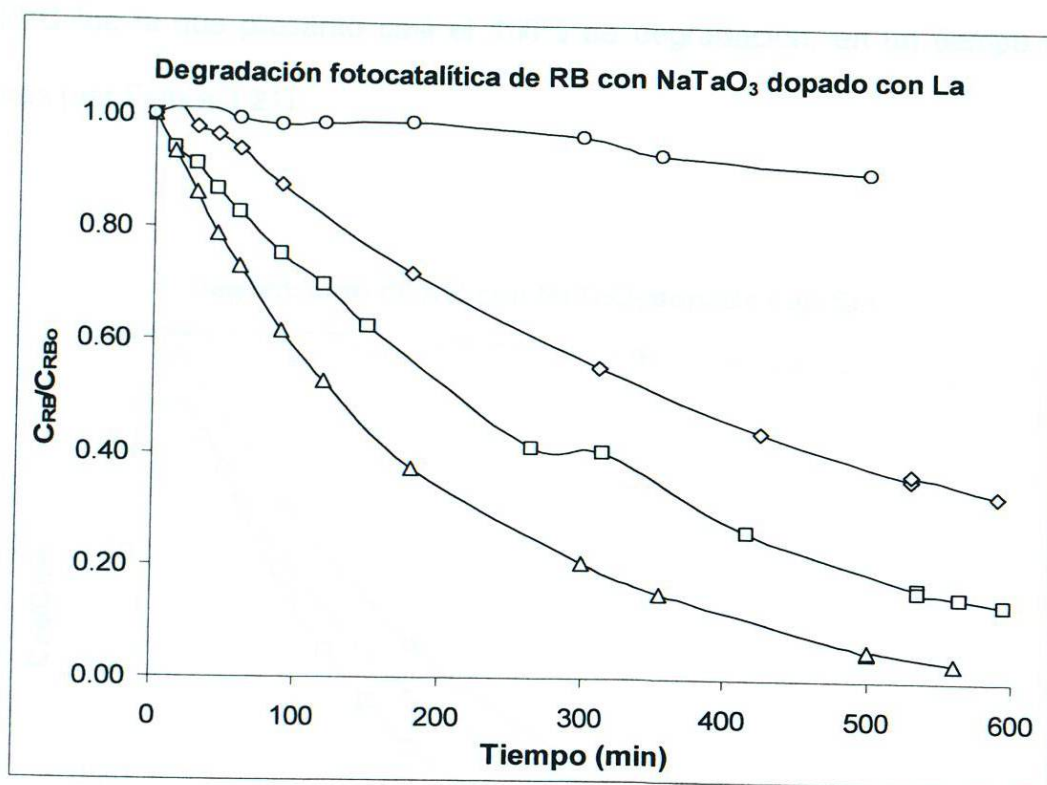


Figura 3.20. Degradación fotocatalítica de RB bajo luz UV con  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido.

De acuerdo con lo observado en las curvas de degradación, se tiene una disminución significativa de la concentración durante las primeras 2 horas, donde se degrada más del  $50\%$  del contaminante; sin embargo, a partir de allí

se presenta una degradación gradual. En el caso de la muestra sintetizada por estado sólido, se observó que ésta presenta una degradación menor que el 10%, aún después de 8 horas de reacción.

Cuando el semiconductor utilizado como catalizador fue el  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm, se encontró que, a diferencia del compuesto dopado con La y sintetizado bajo las mismas condiciones de sol gel, la muestra calcinada a  $600^\circ\text{C}$  fue la que presentó casi el 100% de degradación, en un tiempo de 8 horas (ver Figura 3.21).

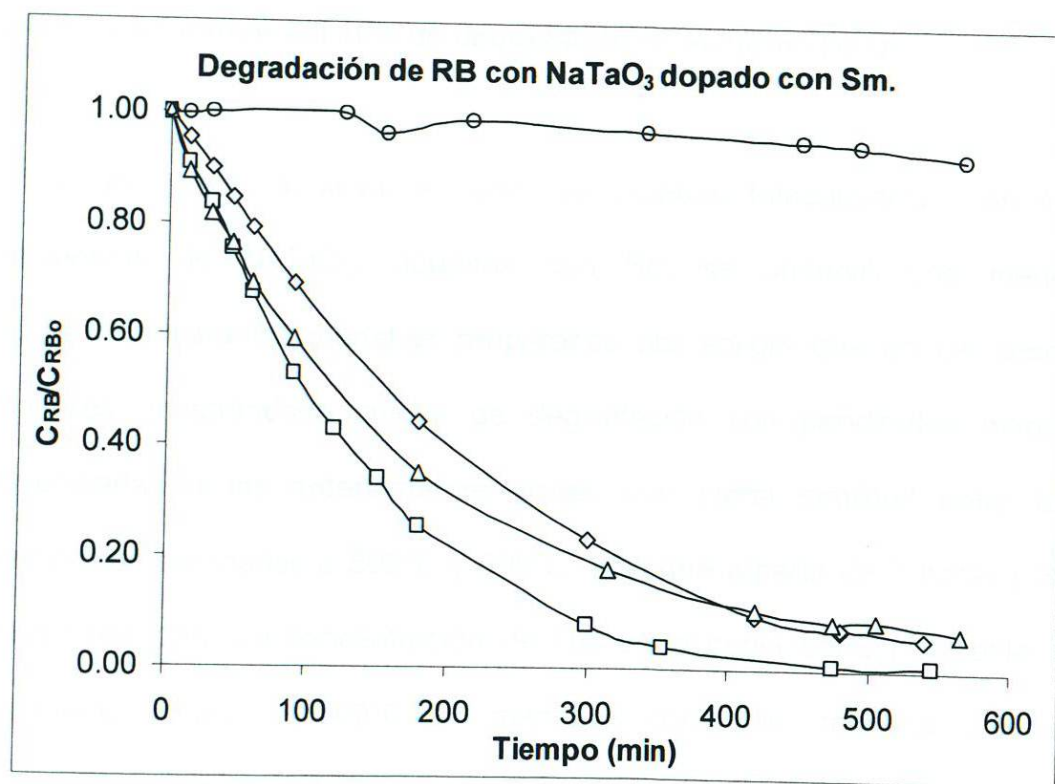


Figura 3.21. Degradación fotocatalítica de RB, bajo luz UV, con  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido.

En la curva se observa una pendiente más pronunciada al inicio de la degradación, la cual después de 5 horas comienza a hacerse asintótica, es decir, la disminución de la concentración de RB es cada vez menor.

Mientras que las muestras calcinadas a 400°C y 800°C presentaron una degradación de aprox. 90% mostrando curvas con pendientes diferentes al inicio. El compuesto calcinado a 800°C presenta una pendiente más pronunciada; pero después de 3 horas, éste comienza a cambiar su pendiente hasta prácticamente igualarse con la del compuesto calcinado a 400°C. Al igual que en el caso anterior, la muestra preparada por estado sólido mostró menos del 10% de degradación en el mismo tiempo.

Por otra parte, al llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas con los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con Nd, se observó una menor degradación para las muestras preparadas por sol-gel que en los casos anteriores, mostrándose curvas de degradación con pendientes menos pronunciadas a las anteriormente vistas, con cierta similitud entre los compuestos calcinados a 800°C y 600°C; sólo que a partir de 7 horas y 30 min de reacción. La concentración de RB en la curva correspondiente al compuesto tratado a 600°C se mantiene constante, mientras que el compuesto calcinado a 400°C presenta una curva con una pendiente menor que los otros compuestos (ver Figura 3.22). En este caso, nuevamente la muestra calcinada a 800°C es la que presenta una mayor degradación en comparación con las muestras calcinadas a temperaturas menores (600°C y



400°C), 65% vs 50% y 40%, respectivamente. Como en los casos anteriores, el compuesto preparado por estado sólido presentó una pobre degradación de la RB: menos del 10%.

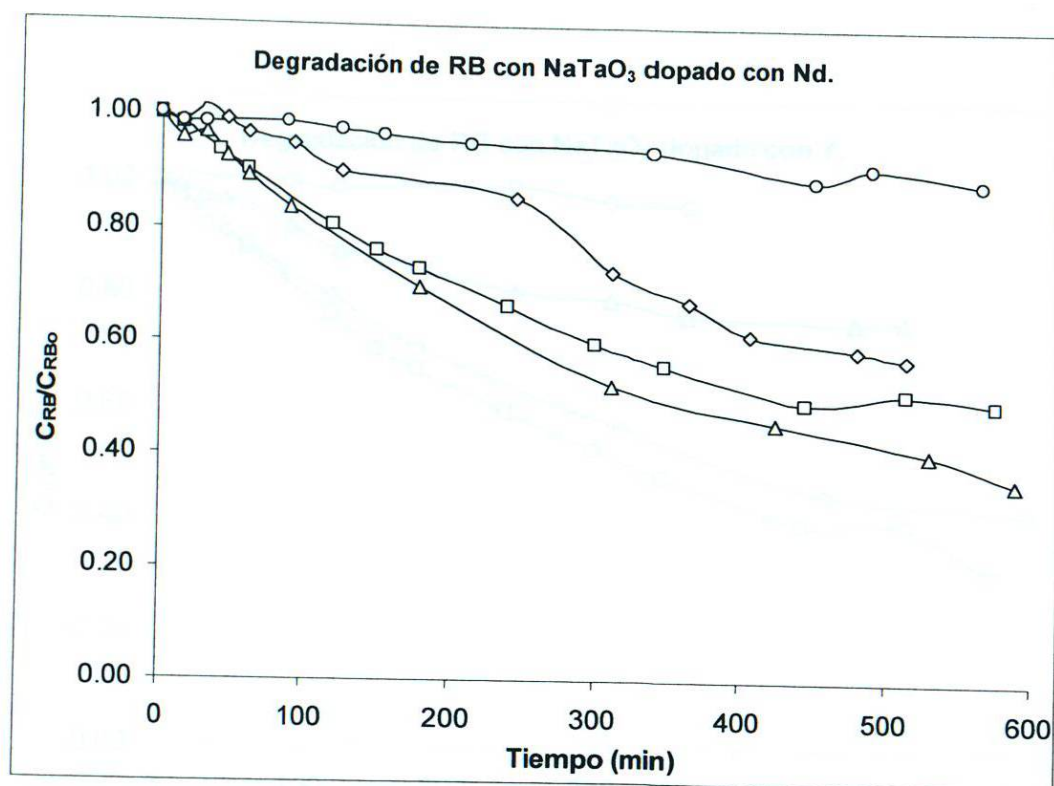


Figura 3.22. Degradación fotocatalítica de RB, bajo luz UV, con NaTaO<sub>3</sub> dopado con Nd, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido.

En la Figura 3.23 se presentan las curvas de degradación de RB utilizado NaTaO<sub>3</sub> dopado con Y, cuyo comportamiento es similar al mostrado con el compuesto dopado con Nd. En este caso, se observó de manera general una pobre degradación, menor que el 70% en 8 h, presentada por el compuesto calcinado a 600°C, mientras que la muestra calcinada a 400°C mostró una tendencia similar, obteniendo un porcentaje de degradación menor que el

60%. La curva de degradación del compuesto calcinado a 800°C presentó una pendiente aún menos pronunciada, logrando menos del 30% de degradación. Se observó, además, que el compuesto preparado por estado sólido presentó una degradación de RB menor que el 5%.

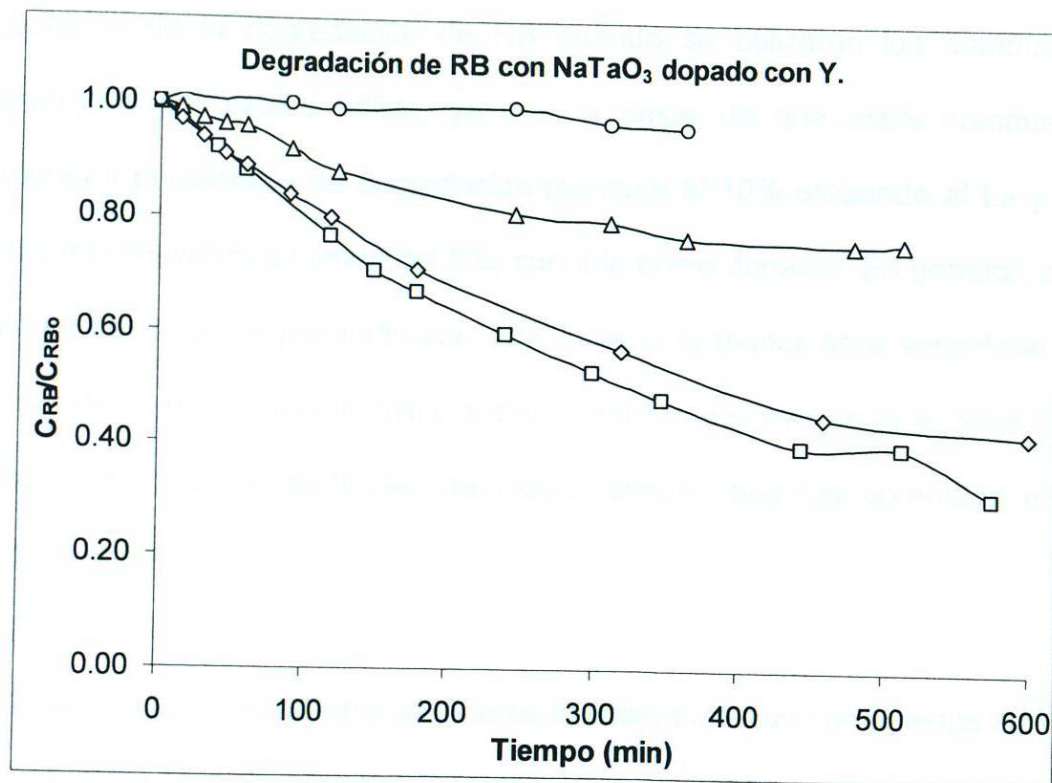


Figura 3.23. Degradación fotocatalítica de RB bajo luz UV, con NaTaO<sub>3</sub> dopado con Y, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido.

Con base en los resultados anteriormente mostrados, podemos suponer que la presencia de La y Sm en los compuestos de NaTaO<sub>3</sub> sintetizados por sol gel favorecen la degradación de rodamina B, alcanzando valores de degradación mayores que el 90%. Mientras que la presencia de Nd e Y es poco favorable para la degradación de este tipo de colorantes. Esto se debe a que, como se



mencionó en la caracterización de cada uno de los compuestos preparados, la presencia de La y Sm favorecen la formación de la fase  $\text{NaTaO}_3$ , mientras que Nd e Y favorecen la presencia de la fase secundaria,  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ , cuya presencia en este caso parece ser fundamental para que no se lleve a cabo una buena degradación de la RB. La explicación anterior se corrobora con los resultados de la degradación de RB cuando se utilizaron los compuestos preparados por estado sólido, ya que, a pesar de que estos compuestos mostraron porcentajes de degradación menores al 10% utilizando al La y Sm, éstos disminuyeron a menos del 5%, con itrio como dopante. En general, estos valores bajos de degradación son atribuidos a la menor área superficial que presentaron estos compuestos y a que, como se observó en el análisis SEM, están formados por partículas de mayor tamaño que las obtenidas por el método sol-gel.

Puesto que los resultados anteriores indicaron que los compuestos  $\text{NaTaO}_3$  dopados con La y Sm sintetizados por sol-gel a pH 7 fueron los que mostraron una mayor degradación de RB, se decidió llevar a cabo pruebas fotocatalíticas utilizando éstos, pero sintetizados a pH 9, para su comparación. En la Figura 3.24 se presentan las curvas de degradación correspondientes a estas pruebas fotocatalíticas. En general, se puede observar que los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$  dopados con Sm presentan una mayor pendiente, al compararlos con los compuestos dopados con La, a la misma temperatura y pH. Esta diferencia es más notoria entre los compuestos calcinados a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , puesto que al ser dopados con Sm se obtuvieron porcentajes de degradación cercanos al



80% y al 60%, respectivamente. Los compuestos dopados con La presentaron, en estas mismas condiciones, un porcentaje de 30% y 25%, respectivamente.

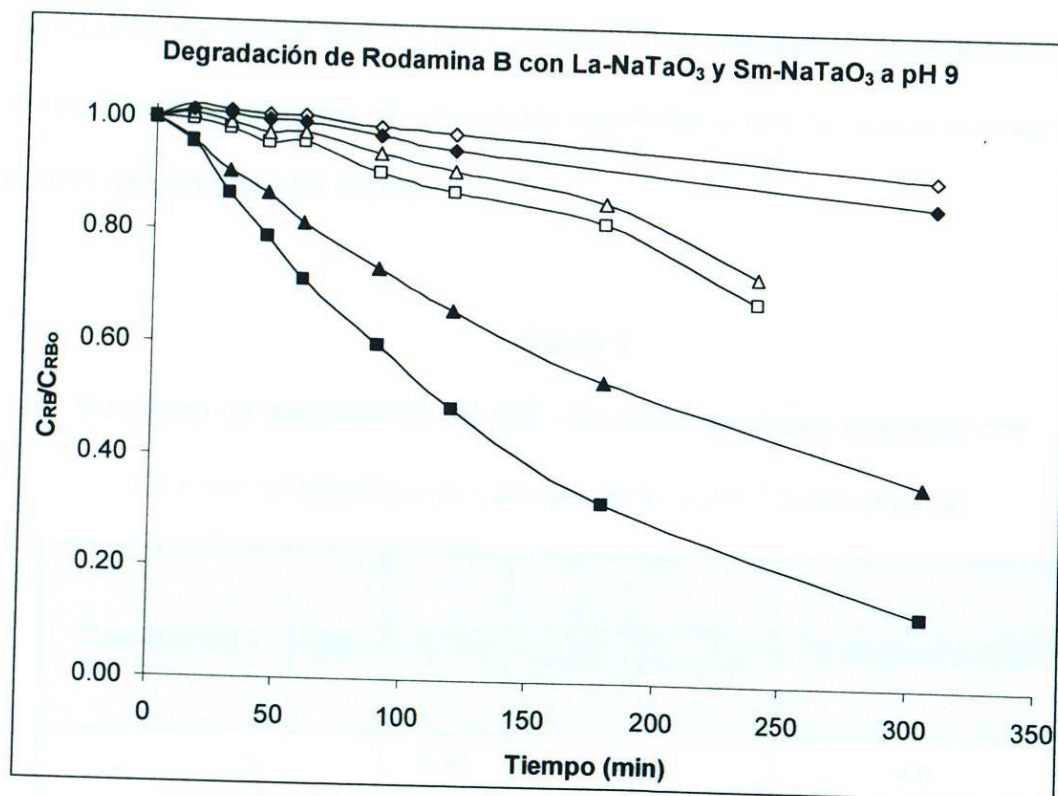


Figura 3.24. Degradación fotocatalítica de RB, bajo luz UV, con NaTaO<sub>3</sub> dopado con La y Sm por sol-gel a pH 9.

Por otra parte, los compuestos de NaTaO<sub>3</sub> dopados tanto con Sm como con La y calcinados a 400°C mostraron una pobre degradación, obteniendo un 10% de degradación, en 4 horas de reacción. Lo anterior puede apreciarse más claramente en la Tabla II, donde se muestran porcentajes de degradación de RB utilizando como fotocatalizadores los tantalatos dopados con La y Sm sintetizados a pH 7 y pH 9. Se puede ver que, para un tiempo de reacción de aprox., 300 min., los tantalatos dopados con La, se ven desfavorecidos en la

reacción de la degradación de RB, al utilizar los compuestos sintetizados a pH 9. Mientras que utilizando los tantalatos dopados con La sintetizados a pH 7 se logró un 80% de degradación. Por otro lado, los tantalatos dopados con Sm, sintetizados por sol gel tanto a pH 7 como a pH 9, mostraron buenos resultados de degradación, utilizando el compuesto calcinado a 600°C, con el cual se logró un 90% de degradación de RB.

Tabla II

Porcentaje de degradación de RB, utilizando tantalatos dopados con La y Sm sintetizados por sol-gel tanto a pH 7 como a pH 9.

Compuesto	pH	T, °C	Tiempo de reacción, min	% Degradación
La-NaTaO <sub>3</sub>	7	400	300	40
		600	300	60
		800	300	80
	9	400	300	10
		600	250	30
		800	250	30
Sm-NaTaO <sub>3</sub>	7	400	300	80
		600	300	90
		800	300	80
	9	400	300	10
		600	300	90
		800	300	60



Con base en estos resultados, el agente dopante continúa influenciando en la actividad fotocatalítica, confirmando una vez más que al utilizar al Sm se obtienen mejores resultados. Por otra parte, el efecto del pH en el método sol-gel parece influenciar ligeramente en los porcentajes de degradación obteniendo resultados más satisfactorios al utilizar los tantalatos dopados sintetizados a pH 7. Esto puede deberse a que estos compuestos presentan mayor área superficial y, aunque en ambos pH se obtuvieron partículas de escala nanométrica, con un pH 9 se observó con mayor claridad la formación de aglomerados esféricos.

#### 3.2.1.1 Cinética de la reacción de degradación de RB.

Una vez realizadas las pruebas fotocatalíticas se procedió a calcular los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de la RB, y para ello se supuso que la reacción sigue un modelo de primer orden. Por tal motivo, los datos que se obtuvieron como resultado de las curvas observadas en las figuras anteriores, fueron tratados matemáticamente utilizando la ecuación correspondiente a este modelo.

Para cada una de las reacciones de degradación realizadas se determinaron sus parámetros cinéticos. A manera de ejemplo, se muestra en la Figura 3.25 la curva de  $-\ln[C_{RB}/C_{RB0}]$  vs  $t$ , obtenida de la prueba fotocatalítica realizada con  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm sol-gel y pH 7. Con base en la linealidad que presentan las curvas mostradas en esta figura, se puede concluir que la



reacción de degradación de RB sigue una cinética de primer orden. Similar comportamiento fue observado en las reacciones de degradación de rodamina B utilizando los otros materiales semiconductores,  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, Nd e Y.

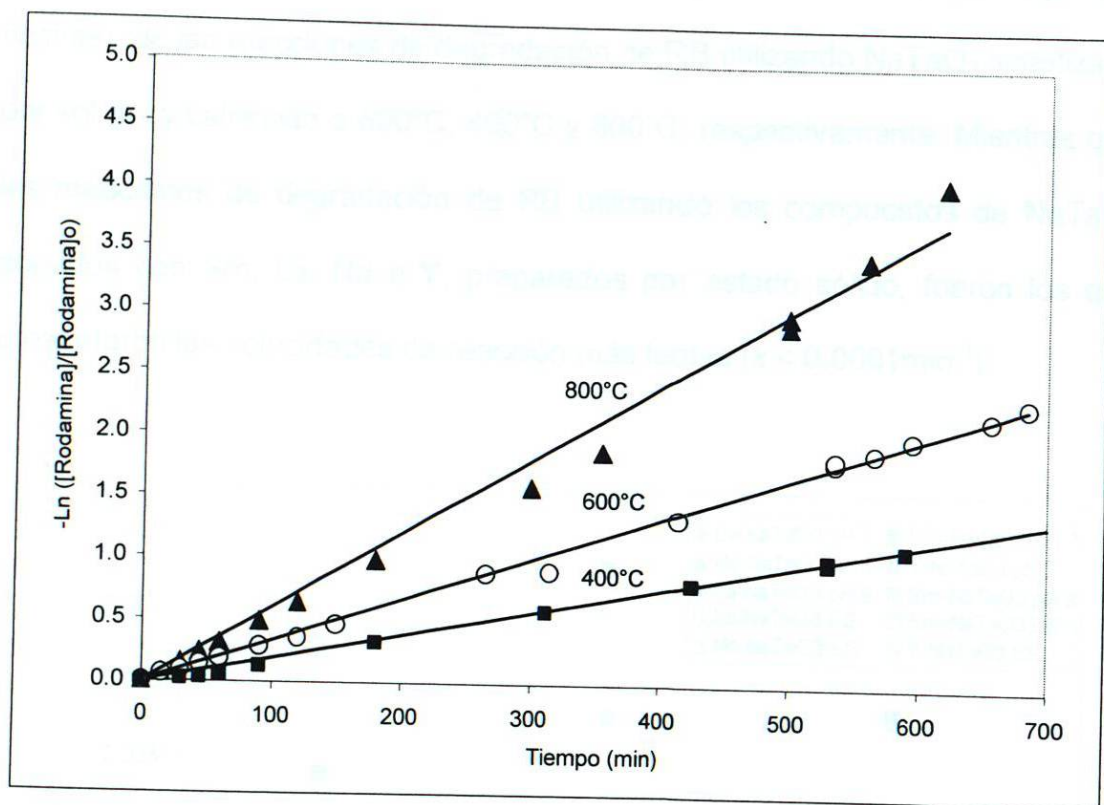


Figura 3.25. Cinética de la fotodegradación de rodamina B sobre el catalizador  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm sintetizado por sol-gel, a pH 7.

Una vez determinada la curva de  $-\ln[C_{RB}/C_{RB0}]$  vs  $t$ , se calculó la constante de velocidad de reacción,  $k$ , y el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ , para cada una de las reacciones de degradación realizadas. En la Figura 3.26 se representan los valores de las constantes de velocidad de reacción,  $k$ , en función de la temperatura,  $T$ . El compuesto que registró la mayor velocidad de reacción de

degradación de RB fue el  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Sm sintetizado por sol-gel a pH 7, y calcinado a diferentes temperaturas. Corroborando con ello lo mencionado anteriormente en las curvas de degradación. De acuerdo con lo observado en la gráfica de la figura 3.26, los valores de la  $k$  se encuentran alrededor de  $0.007 \text{ min}^{-1}$  (señalado en un círculo),  $0.004 \text{ min}^{-1}$  y  $0.005 \text{ min}^{-1}$  (señalados con flechas), de las reacciones de degradación de RB utilizando  $\text{NaTaO}_3$  sintetizado por sol gel y calcinado a  $600^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , respectivamente. Mientras que las reacciones de degradación de RB utilizando los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$  dopados con Sm, La, Nd e Y, preparados por estado sólido, fueron los que presentaron las velocidades de reacción más lentas ( $k < 0.0001 \text{ min}^{-1}$ ).

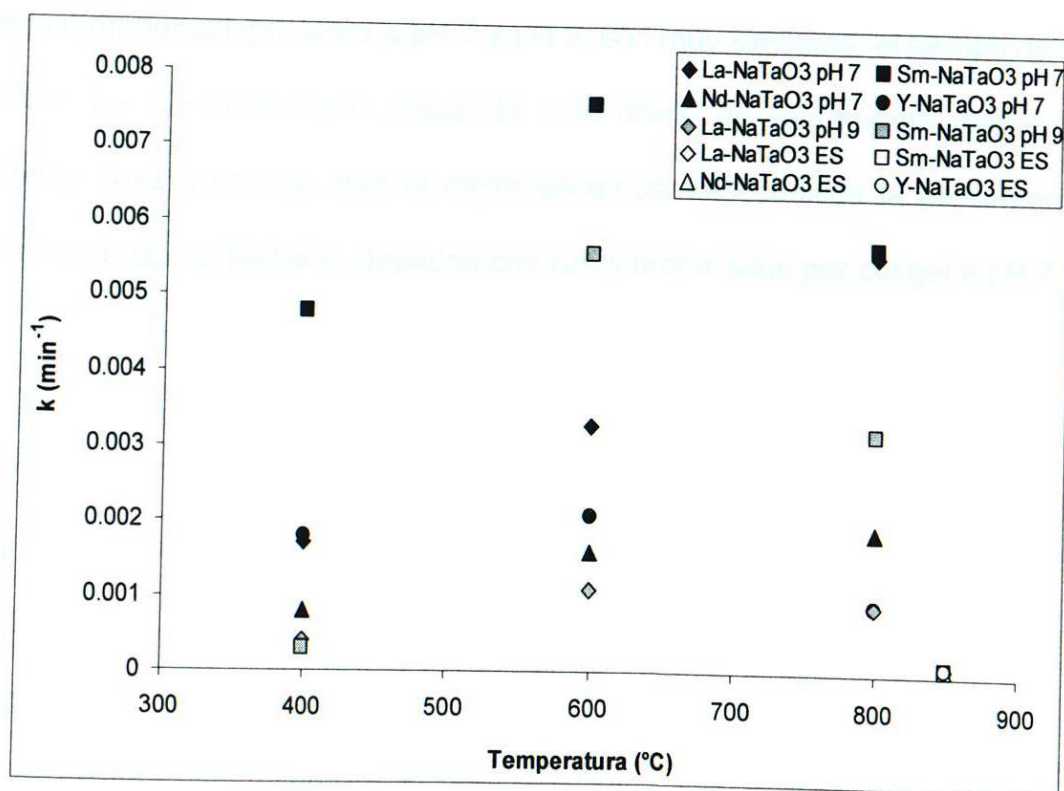


Figura 3.26. Constantes de velocidad de reacción de la degradación de rodamina B con  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, Sm, Nd e Y.

Con base en los resultados anteriores, se puede decir que el método de preparación tiene una influencia considerable en la actividad fotocatalítica de estos óxidos semiconductores, al igual que el tipo de dopante utilizado.

Por otra parte, la determinación del tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ , reveló que los menores tiempos de vida media,  $t_{1/2}$ , se obtuvieron para la reacción de degradación de la RB utilizando el compuesto  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Sm sintetizado por sol-gel a pH 7 y calcinado a  $400^\circ\text{C}$  ( $t_{1/2} = 145$  min),  $600^\circ\text{C}$  (91 min) y  $800^\circ\text{C}$  (121 min) (ver Figura 3.27). Por otro lado, aunque los resultados de degradación de RB utilizando el semiconductor  $\text{NaTaO}_3$  dopado con Sm y preparado por sol gel, tanto a pH 7 y pH 9, son muy similares, el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ , de la reacción utilizando este último es ligeramente mayor. Lo anterior lleva a concluir que la mejor eficiencia fotocatalítica la presentan los semiconductores  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con Sm y preparados por sol gel a pH 7.



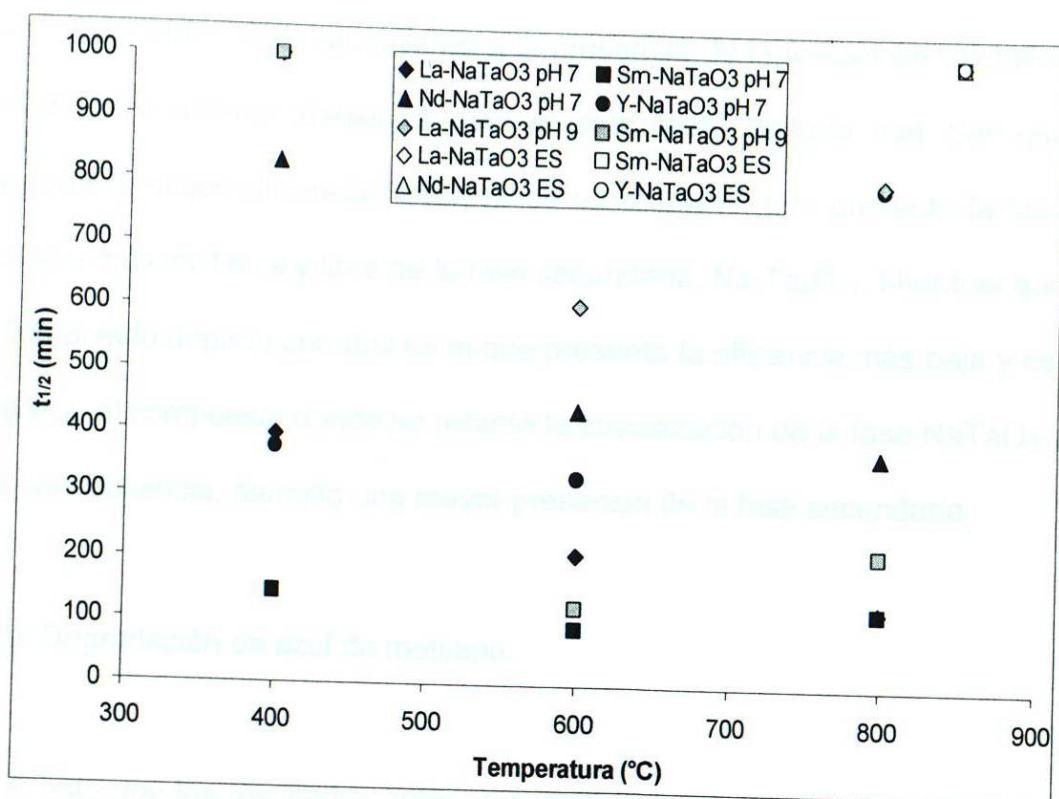


Figura 3.27. Tiempos de vida media de la degradación de rodamina B con  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, Sm, Nd e Y.

De acuerdo con los resultados de las pruebas fotocatalíticas anteriormente expuestos, se puede concluir que el método de preparación de los materiales semiconductores juega un papel muy importante sobre su eficiencia fotocatalítica en la reacción de degradación de RB. En este sentido, los semiconductores preparados por el método sol gel resultaron mejores que los preparados por estado sólido. Este comportamiento fue previamente inferido, con base en los resultados de los análisis de caracterización realizados a cada uno de los semiconductores preparados, tanto por sol gel, como por estado sólido. Las diferencias observadas en las eficiencias fotocatalíticas mostradas por cada uno de los semiconductores

(Sm > La > Nd > Y) se atribuyeron a la presencia de la única fase cristalina NaTaO<sub>3</sub>. Lo anterior debido a que el compuesto dopado con Sm que presenta la mejor eficiencia fotocatalítica es el mismo que presenta la fase NaTaO<sub>3</sub> más cristalina y libre de la fase secundaria, Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Mientras que el compuesto dopado con Itrio es el que presenta la eficiencia más baja y es, a la vez, el compuesto donde se retardó la cristalización de la fase NaTaO<sub>3</sub> y por consecuencia, permitió una mayor presencia de la fase secundaria.

### 3.2.2 Degradación de azul de metileno.

Puesto que los resultados anteriores indicaron que los semiconductores que presentaron las mejores características estructurales, y propiedades físico-químicas, fueron los tantalatos dopados con La y Sm y preparados por sol gel a pH 7, se procedió a probarlos en la reacción de degradación fotocatalítica de otro colorante orgánico como es el azul de metileno. También, se probaron los compuestos sintetizados por estado sólido para su comparación.

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo utilizando 200 mL de una solución de azul de metileno de 30 ppm y 200 mg de catalizador. Para descartar la posible fotólisis del AM, se realizó una prueba irradiando la solución con una lámpara de UV. Las muestras analizadas por espectrofotometría de UV/Vis indicaron que no hubo cambio en la concentración inicial del AM aún después de 3 horas de irradiación, por lo que se descartó el fenómeno de fotólisis. Otra de las pruebas realizadas fue dejar la solución que contenía el colorante y el



catalizador en ausencia de luz; esto con la finalidad de observar si se producía el fenómeno de absorción. Los resultados indicaron que todos los compuestos absorbieron el colorante, siendo los más absorbentes los preparados por sol gel y calcinados a 400°C (>70 % de absorción), por lo que se decidió descartarlos para las pruebas fotocatalíticas. Además, se encontró que el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio de absorción-desorción para todos los compuestos es de 90 min.

Una vez establecido el tiempo de equilibrio para la absorción del AM, se procedió a realizar las pruebas fotocatalíticas de degradación del mismo bajo luz UV con los catalizadores preparados por sol gel y calcinados a 600°C y 800°C. Sin embargo, los resultados mostraron una pobre degradación de AM (menor que el 20%), en estas condiciones. Para favorecer la reacción de degradación de AM se agregó peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como iniciador, ya que este reactivo no influye directamente sobre la reacción; es decir, no hay oxidación del colorante por parte del  $H_2O_2$ , en estas condiciones experimentales (ver Figura 3.28).



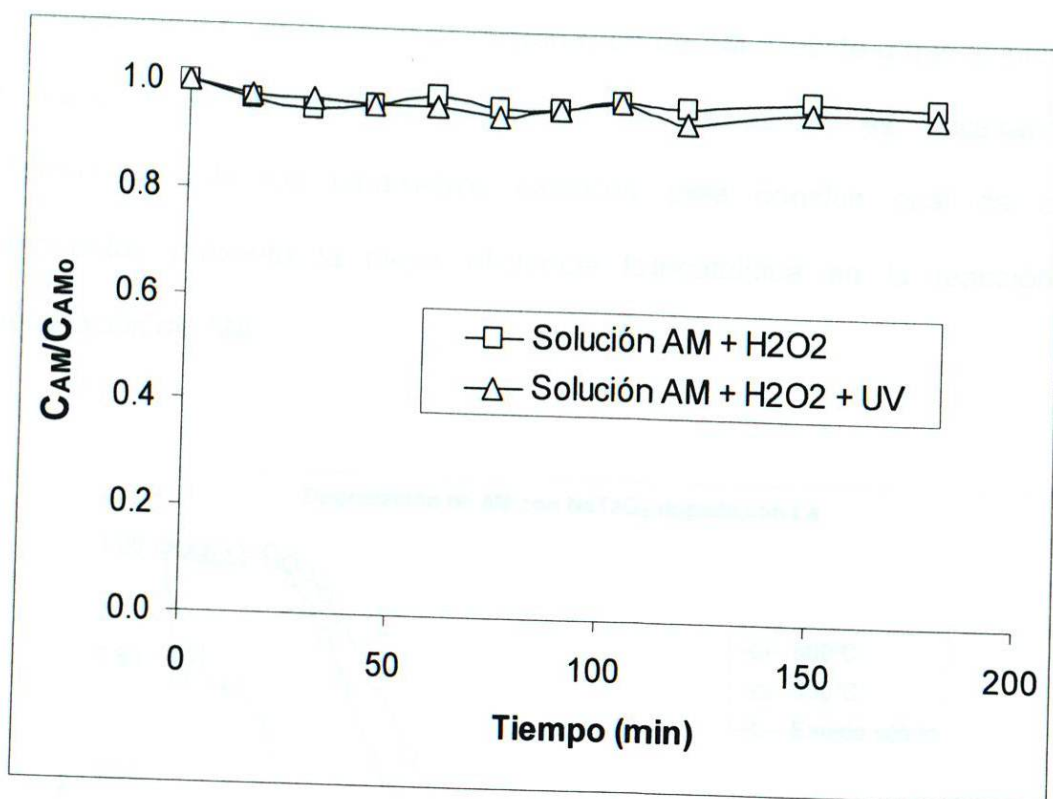


Figura 3.28. Pruebas previas utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin catalizador.

Las primeras pruebas de degradación de azul de metileno se llevaron a cabo utilizando NaTaO<sub>3</sub>, dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido (ver Figura 3.29). Se puede apreciar que después de alcanzar el equilibrio de absorción-desorción, las tres curvas presentan una variación gradual de la concentración en función del tiempo. Es importante hacer notar que la concentración inicial varía entre cada compuesto, debido a la absorción del colorante. Después de aprox., 7 horas de irradiar la solución con luz UV, el sistema alcanza el 100% de degradación de AM. En este caso, el fotocatalizador preparado por estado sólido presenta un comportamiento muy similar al fotocatalizador preparado por sol gel y calcinado a 800°C. Con base en este resultado, tal parece que la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como iniciador tiene un

efecto favorable en la reacción de degradación de AM. Debido a que al inicio de la reacción se presenta el fenómeno de absorción, es necesario la determinación de los parámetros cinéticos para concluir cuál de estos compuestos presenta la mejor eficiencia fotocatalítica en la reacción de degradación de AM.

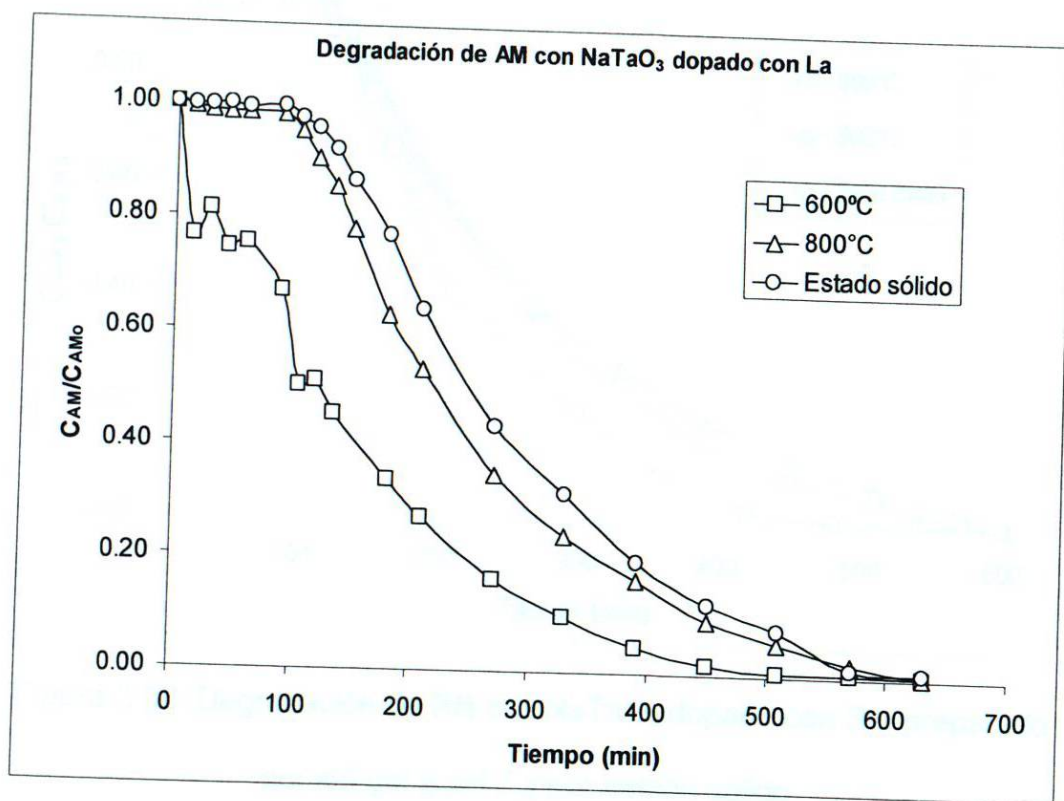


Figura 3.29. Degradación de RB con NaTaO<sub>3</sub>, dopado con La, preparado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido.

Por otra parte, al utilizar NaTaO<sub>3</sub>, dopado con Sm se observa un comportamiento similar al anterior. Incluso después de aproximadamente, 7 horas de irradiar la solución con luz UV, el sistema alcanza el 100% de degradación de AM. Sólo que, en este caso, la absorción del fotocatalizador

preparado por sol-gel y calcinado a 600°C es menor que el 10%. Parece que debido a ello la diferencia entre la actividad fotocatalítica de los tres compuestos en la reacción de degradación de AM es mínima, (ver Figura 3.30).

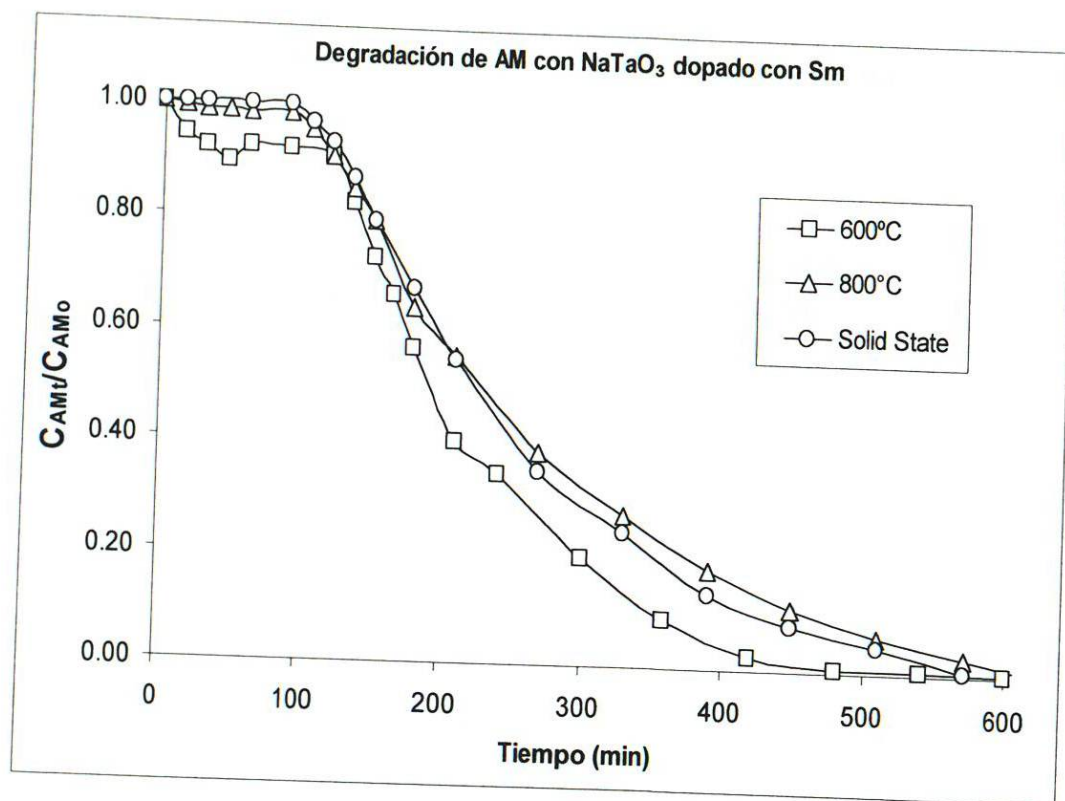


Figura 3.30. Degradación de RB con NaTaO<sub>3</sub> dopado con Sm preparado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido.

En la Figura 3.31 se muestran las curvas de degradación utilizando al NaTaO<sub>3</sub>, dopado con Nd, sintetizado tanto por sol-gel como por estado sólido. Se puede observar que el tantalato calcinado a 800°C presenta un comportamiento muy similar al tantalato obtenido por estado sólido, alcanzando gradualmente una degradación de aprox. 95% en 7 horas de reacción fotocatalítica. Mientras que el tantalato calcinado a 600°C también presenta una



degradación de casi 100% en el mismo tiempo de reacción. Es importante mencionar que, en este caso, la concentración inicial de AM fue diferente debido a que el catalizador presentó el fenómeno de absorción del colorante.

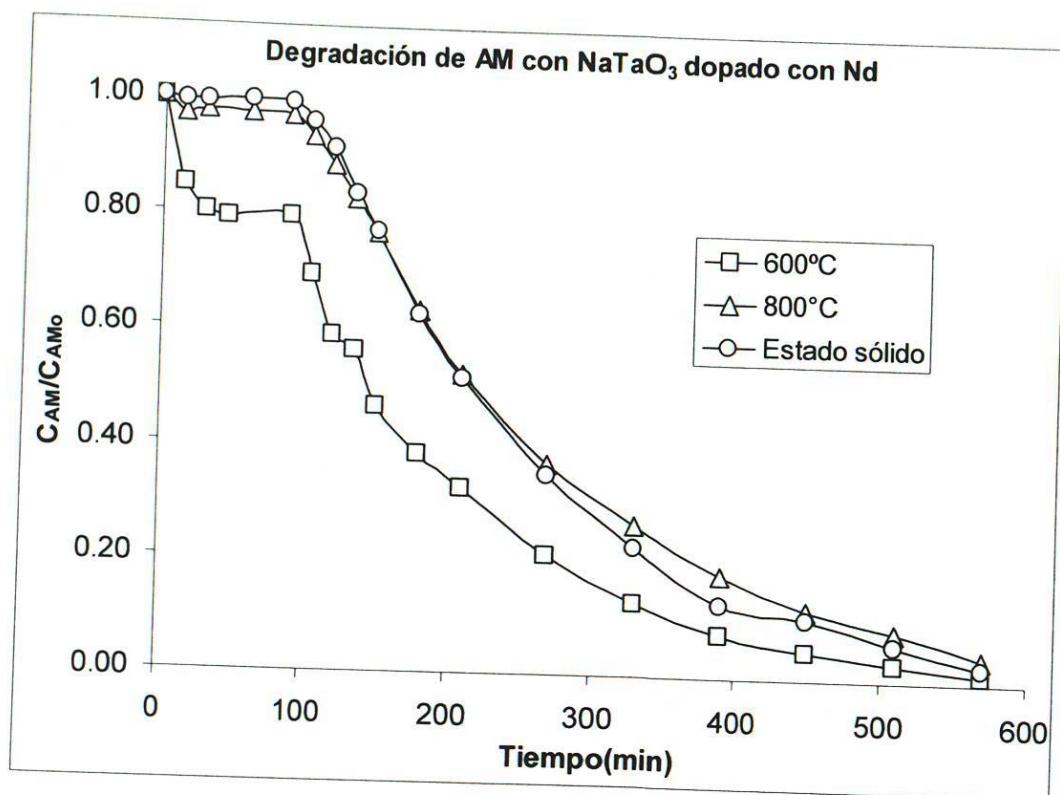


Figura 3.31. Degradación de RB con NaTaO<sub>3</sub>, dopado con Nd, preparado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido.

Por otra parte, los resultados de la reacción de degradación de AM con el tantalato dopado con Y revelaron que la diferencia de las concentraciones iniciales en las tres pruebas fue mínima debido a que prácticamente no se presentó absorción (ver Figura 3.32). Por lo que su comportamiento durante el proceso de reacción de degradación fue muy similar. Después de 7 horas de fotocátalisis, el sistema alcanza cerca de 90% de degradación.

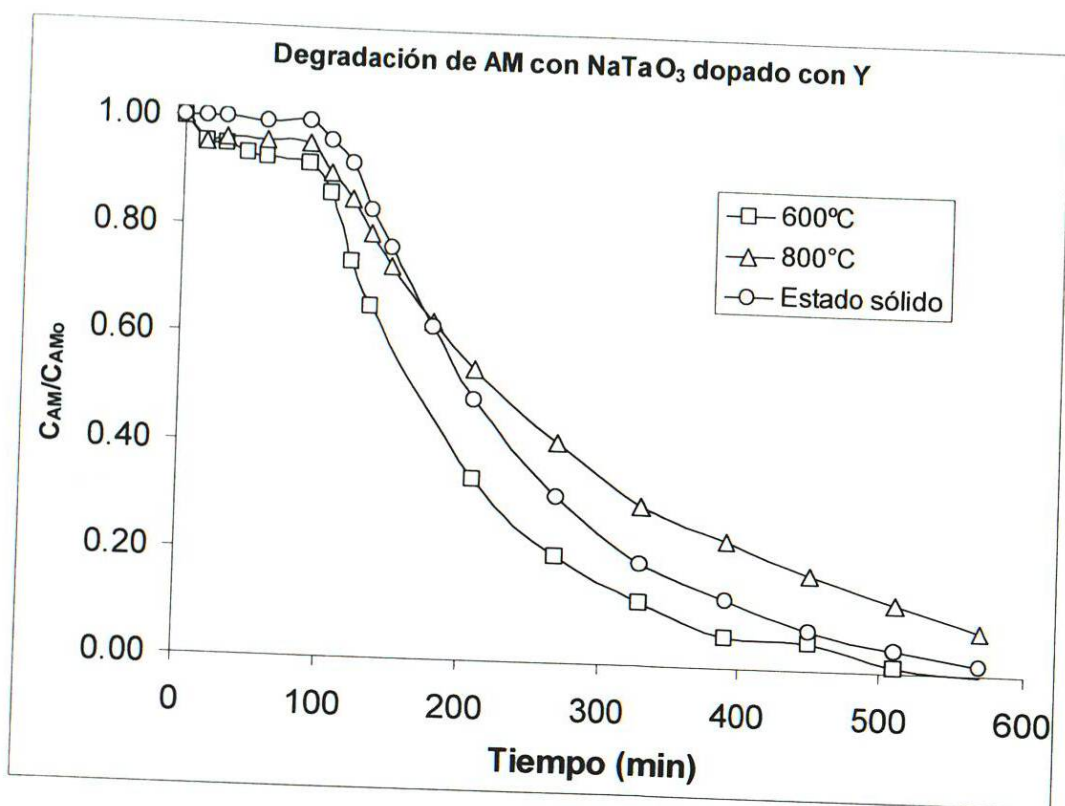


Figura 3.32. Degradación de RB con NaTaO<sub>3</sub>, dopado con Y, preparado por sol-gel a pH 7 y por estado sólido.

Aunque en estos tres casos el comportamiento es muy parecido, la ligera variación en las pendientes de cada una de las curvas hace suponer que su eficiencia fotocatalítica debe ser diferente. Lo anterior será evidenciado mediante los resultados de los parámetros cinéticos que serán discutidos a continuación.

### 3.2.2.1 Cinética de la reacción de degradación de AM.

Como se ha mencionado anteriormente, es importante llevar a cabo el estudio cinético de cada una de las reacciones de degradación para poder determinar el desempeño fotocatalítico de cada semiconductor.

El procedimiento realizado fue similar al utilizado para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de la RB. En este caso también se consideró que degradación de AM sigue un modelo de reacción de primer orden. En la Figura 3.33 se muestran los resultados de la cinética de degradación de AM con  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, preparado por sol-gel a pH 7, y por estado sólido. En esta gráfica se observa una linealidad en cada una de las curvas, lo que corrobora que la reacción fotocatalítica sigue a la perfección el modelo de reacción de primer orden.



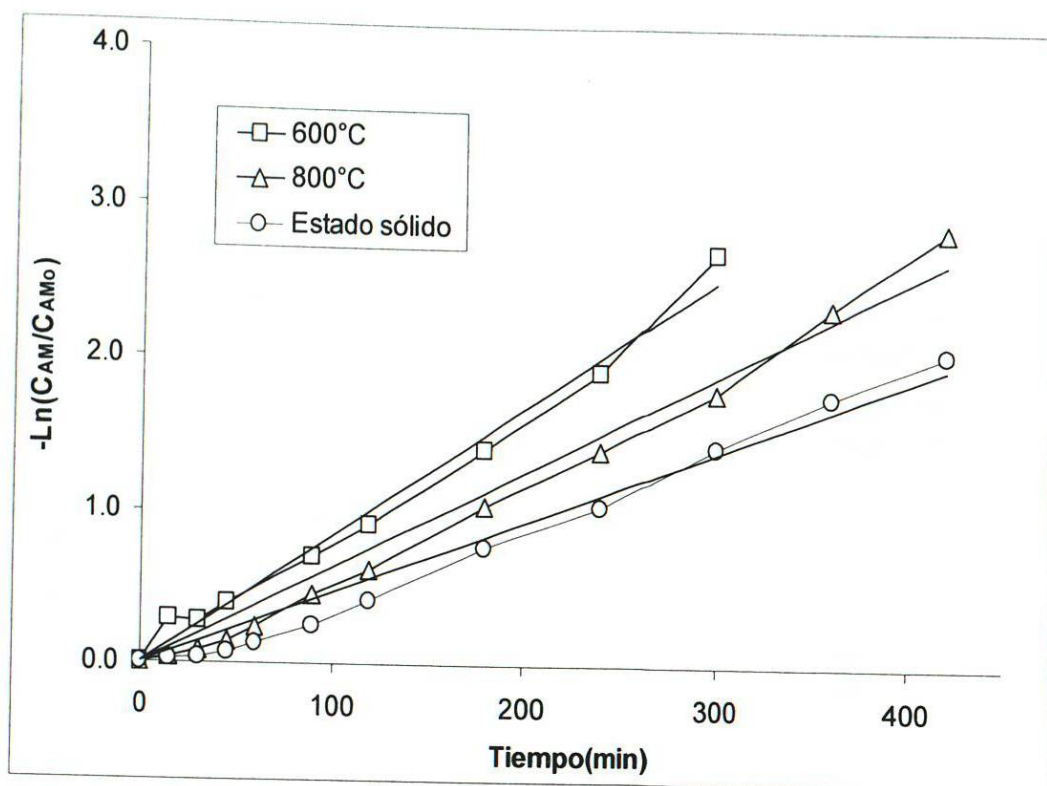


Figura 3.33. Cinética de reacción de primer orden para la degradación de AM con NaTaO<sub>3</sub>, dopado con La, sol-gel pH 7.

Este mismo comportamiento se observó en todos los demás casos de reacción, donde se utilizó como catalizadores a los compuestos NaTaO<sub>3</sub>, dopados con Sm, Nd e Y, preparados tanto por el método sol-gel como por estado sólido.

Los parámetros cinéticos,  $t_{1/2}$ , y  $k$ , de las reacciones de degradación de AM, donde se utilizó NaTaO<sub>3</sub> dopado con La, Sm, Nd e Y, preparados por sol gel a pH 7, se muestran en la figura 3.34. Se encontró que la reacción que muestra el valor de la constante de velocidad más alto fue aquella en donde se utilizó

como catalizador el compuesto  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm, sintetizado por sol-gel y calcinado a  $600^\circ\text{C}$  ( $k = 0.0106 \text{ min}^{-1}$ ), señalado en la gráfica con una flecha.

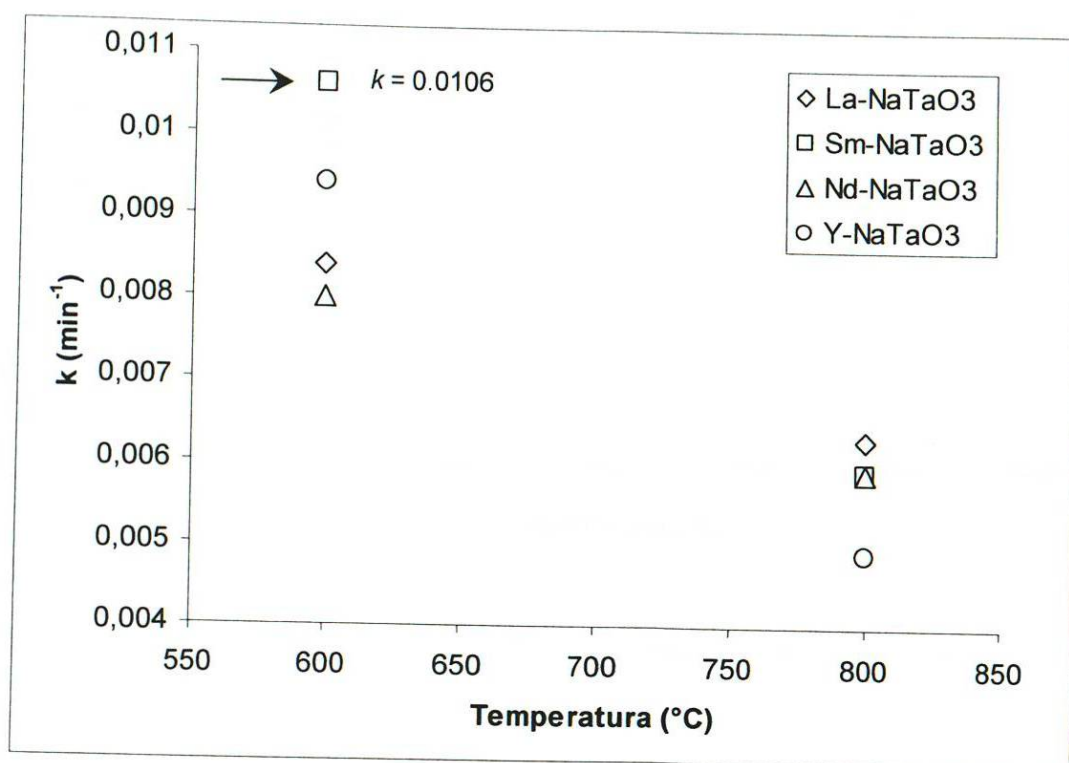


Figura 3.34. Constantes de velocidad de reacción para la degradación de AM con  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La, Sm, Nd e Y.

Por otro lado, los resultados de la determinación del tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ , de las reacciones de degradación de AM, donde se utilizó  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, Sm, Nd e Y, preparados por sol gel a pH 7, se muestran en la Figura 3.35. En esta figura se puede observar que el menor tiempo en el que se llevó a cabo la degradación del 50% de concentración de AM fue de 65 min., y se obtuvo cuando se utilizó como fotocatalizador  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con Sm y calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .

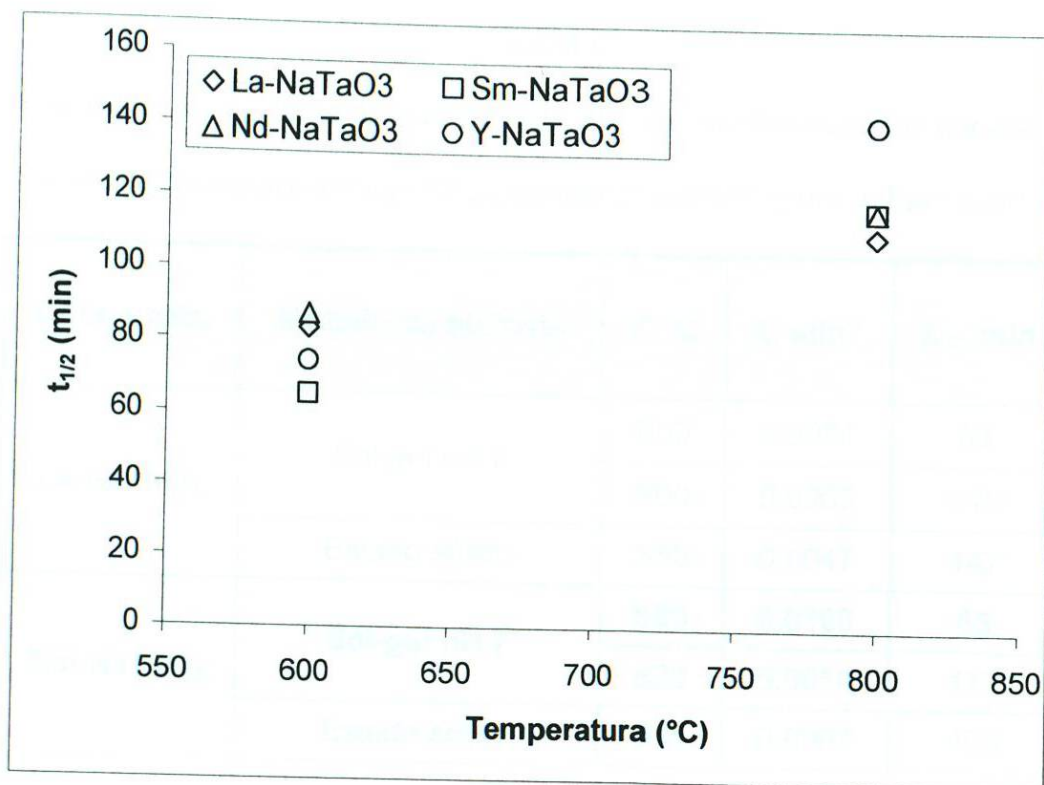


Figura 3.35. Tiempos de vida media para la degradación de AM con NaTaO<sub>3</sub>, dopado con La, Sm, Nd e Y.

En la Tabla III se presentan los resultados de la determinación de  $k$ , y  $t_{1/2}$  obtenidos durante la degradación de AM, utilizando los tantalatos dopados preparados por sol-gel y por estado sólido. Se puede observar que los valores de los dos parámetros cinéticos obtenidos para las muestras por sol-gel calcinadas a 800°C y las de estado sólido (850°C) son muy similares entre sí. Incluso en algunos casos, el  $t_{1/2}$  resultó ser menor al utilizar como fotocatalizadores tantalatos dopados (Sm e Y) sintetizados por estado sólido.



Tabla III

Valores de  $k$  y  $t_{1/2}$  de la degradación de AM, utilizando tantalatos dopados, sintetizados por sol-gel a pH 7 y calcinados a 800°C y por estado sólido.

Compuesto	Método de síntesis	T, °C	$k$ , min <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , min
La-NaTaO <sub>3</sub>	Sol-gel pH 7	600	0.0084	83
		800	0.0063	110
	Estado sólido	850	0.0047	147
Sm-NaTaO <sub>3</sub>	Sol-gel pH 7	<b>600</b>	<b>0.0106</b>	<b>65</b>
		800	0.0059	117
	Estado sólido	850	0.0067	103
Nd-NaTaO <sub>3</sub>	Sol-gel pH 7	600	0.0080	87
		800	0.0059	117
	Estado sólido	850	0.0059	117
Y-NaTaO <sub>3</sub>	Sol-gel pH 7	600	0.0094	74
		800	0.0049	141
	Estado sólido	850	0.0076	91

Con base en los resultados anteriores, se puede concluir que los óxidos de NaTaO<sub>3</sub> dopado con La, Sm, Nd e Y preparados por ambos métodos de síntesis, sol-gel y estado sólido, son buenos fotocatalizadores para degradar azul de metileno. A diferencia de lo observado durante la degradación de RB, donde los compuestos preparados por estado sólido se obtuvieron tiempo de vida media mayores a 1000 min en este caso estos mismos óxidos presentaron

tiempos de vida media 10 veces menores para la reacción de degradación de AM.

De acuerdo con lo observado en los resultados de las pruebas fotocatalíticas, tanto en la degradación de RB como en la de AM, el  $\text{NaTaO}_3$  mostró mejor actividad al ser dopado con Sm, seguido de La. Además un factor importante para el incremento de esta actividad fue el método de síntesis, sol-gel, el cual fue más evidente en la degradación de RB. Esto se atribuye a las propiedades texturales que generó sobre los tantalatos dopados; es decir, se logró obtener partículas nanométricas y, consecuentemente, con mayores áreas superficiales que los obtenidos por reacción en estado sólido.

### **3.3 Síntesis y caracterización de $\text{NaNbO}_3$ dopados con La y Sm.**

Tomando como base los buenos resultados obtenidos al utilizar los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con La y Sm. Se consideró importante el llevar a cabo la síntesis, caracterización y pruebas fotocatalíticas de los óxidos de la familia  $\text{NaNbO}_3$ , dopados con La y Sm. Estos compuestos fueron sintetizados únicamente mediante sol-gel a pH 7 y pH 9 y calcinados a 400°C, 600°C y 800°C.



### 3.3.1 Análisis por difracción de rayos X en polvos (XRD).

En la Figura 3.36 se muestran los difractogramas correspondientes al compuesto  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La sintetizado por sol-gel a pH 7 tratadas a diferentes temperatura de calcinación. Se puede observar que a los  $400^\circ\text{C}$  comienza la aparición de los picos principales correspondientes a los reportados para la fase  $\text{NaNbO}_3$  (JCPDF 89-8957) la cual aumenta su cristalinidad al calcinar a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . Sin embargo, también es notoria la presencia de la fase  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (JCPDF 72-1694), aunque en menor proporción que la fase de interés.

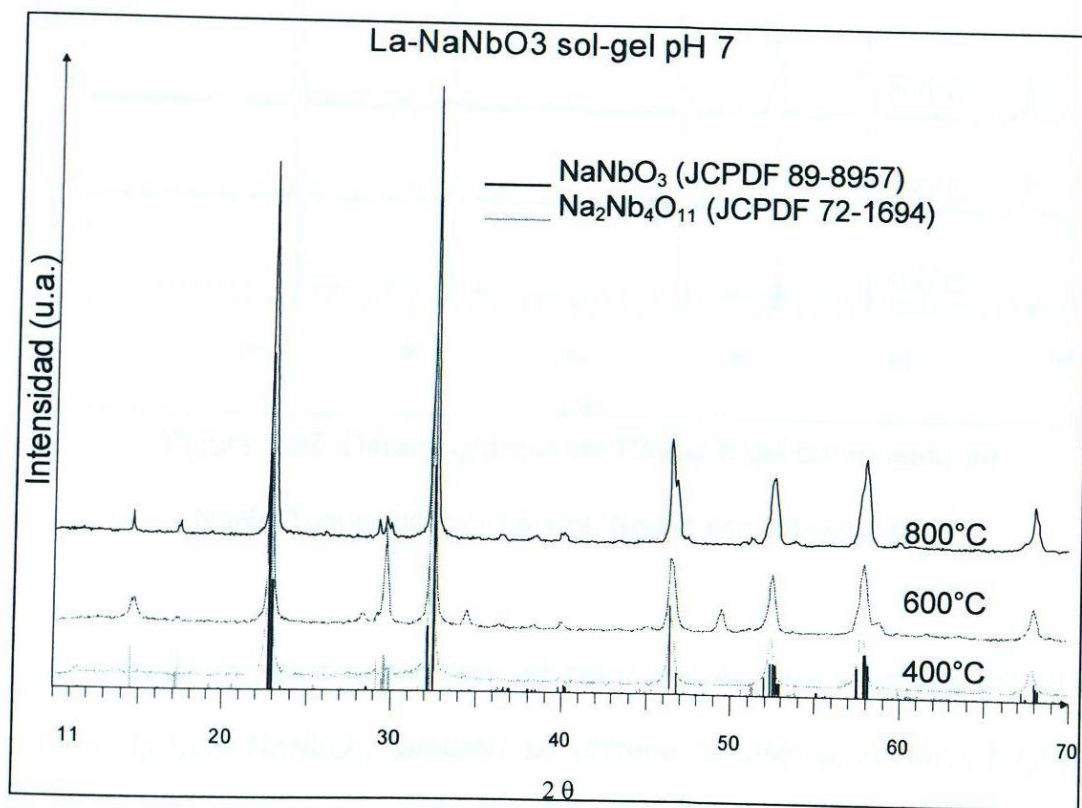


Figura 3.36. Difractogramas de rayos X del compuesto de  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La, sintetizado por sol-gel a pH 7.



Por otro lado, cuando el  $\text{NaNbO}_3$  dopado con La fue sintetizado a pH 9, se encontró que la fase  $\text{NaNbO}_3$  está presente desde los  $400^\circ\text{C}$  (ver Figura 3.37). Sin embargo, a partir de  $600^\circ\text{C}$  aparece la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , la cual intensifica su cristalinidad a  $800^\circ\text{C}$ .

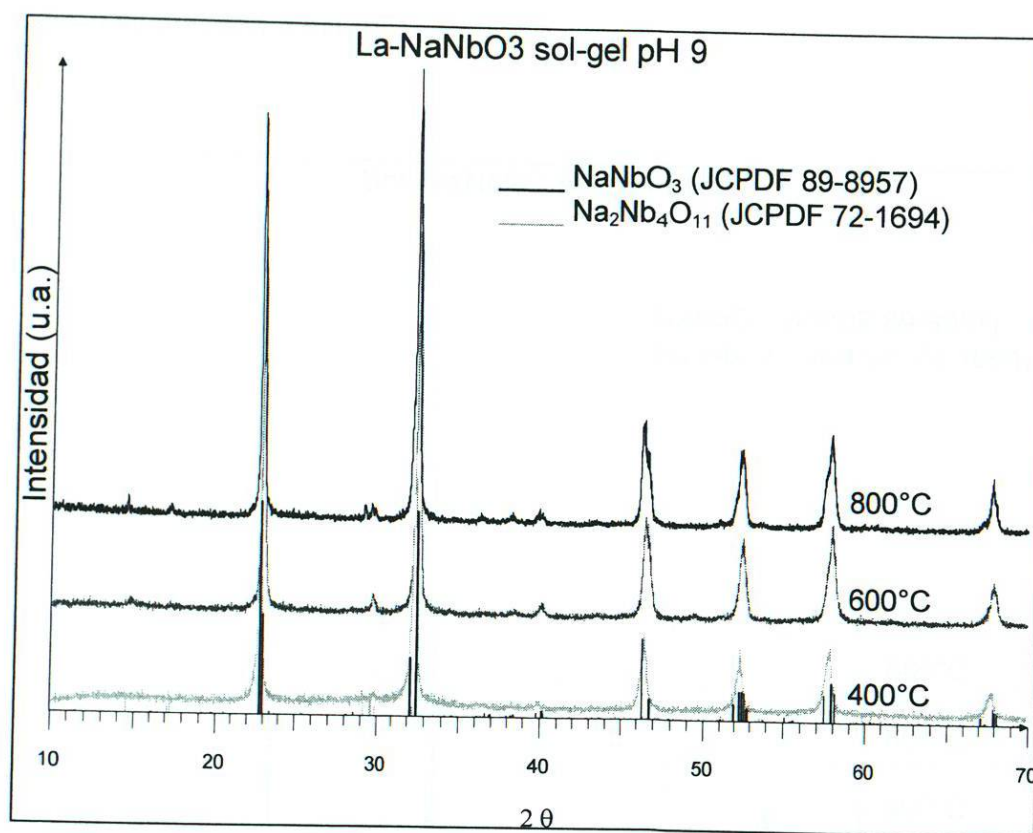


Figura 3.37. Difractogramas de Rayos X del compuesto de  $\text{NaNbO}_3$  dopado con La sintetizado por sol-gel a pH 9.

Con base en estos resultados, es claro que aunque a ambos pH se logra obtener la fase  $\text{NaNbO}_3$ , también se obtiene la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ . Esta situación hace suponer que, al igual que en el caso anterior de los tantalatos, donde estuvo presente la fase secundaria, se vio afectada la actividad fotocatalítica. En el caso de los óxidos de  $\text{NaNbO}_3$ , dopados con Sm,

se obtuvo un resultado similar, se tiene la presencia de la fase  $\text{NaNbO}_3$  y nuevamente está presente la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , la cual, al parecer, alcanza su máxima cristalinidad a  $600^\circ\text{C}$  y después disminuye, probablemente como consecuencia del incremento de la cristalinidad de la fase  $\text{NaNbO}_3$  a  $800^\circ\text{C}$  (ver Figura 3.38 para la muestra sintetizada a pH 7 y Figura 3.39 para la muestra sintetizada a pH 9).

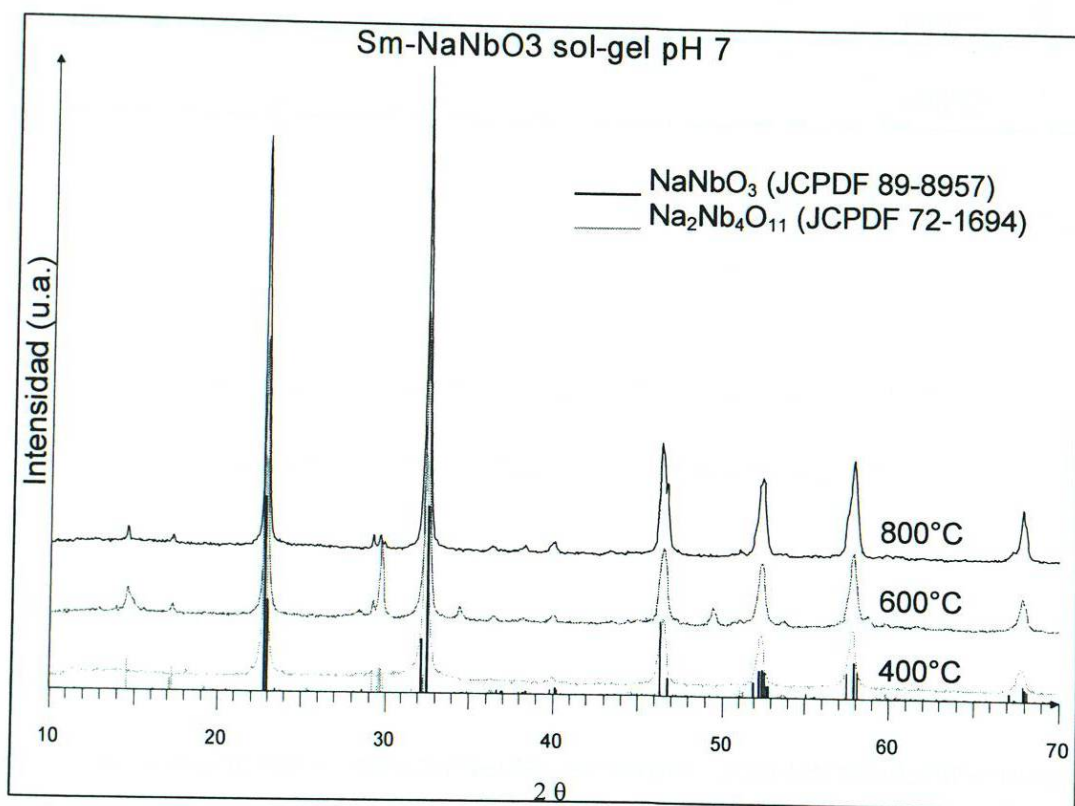


Figura 3.38. Difractogramas de rayos X del compuesto de  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7.

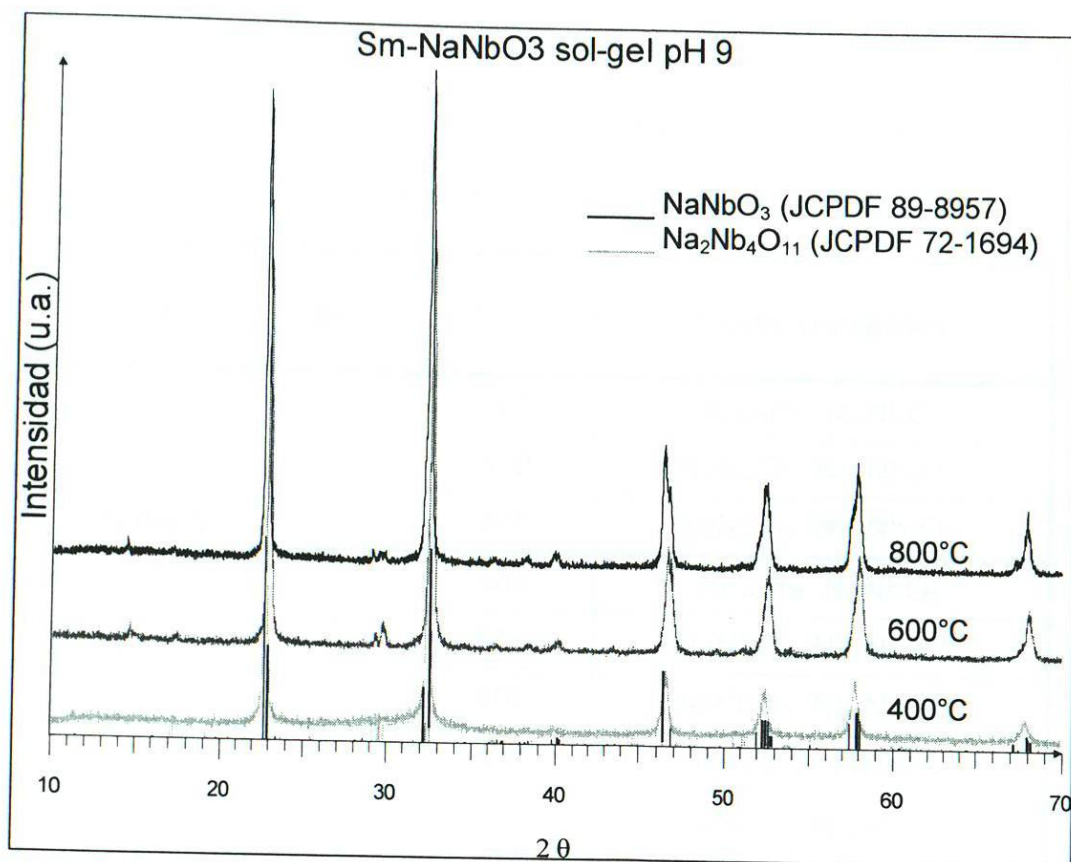


Figura 3.39. Difractogramas de Rayos X del compuesto de NaNbO<sub>3</sub>, dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 9.

Nuevamente, es notorio que a ambos pH se logra la obtención de la fase NaNbO<sub>3</sub>, pero esta viene acompañada de la fase secundaria Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. En la Tabla IV se resumen las fases presentes en estos compuestos identificadas por rayos X.



Tabla IV

Fases presentes en los niobatos dopados con La y Sm,  
preparados por sol-gel a pH 7 y 9.

Compuesto	pH	T, °C	Fases presentes
La-NaNbO <sub>3</sub>	7	400	Amorfa, NaNbO <sub>3</sub>
		600	NaNbO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
		800	NaNbO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
	9	400	Amorfa, NaNbO <sub>3</sub>
		600	NaNbO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
		800	NaNbO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
Sm-NaNbO <sub>3</sub>	7	400	Amorfa, NaNbO <sub>3</sub>
		600	NaNbO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
		800	NaNbO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
	9	400	Amorfa, NaNbO <sub>3</sub>
		600	NaNbO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
		800	NaNbO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>

### 3.3.2 Análisis térmico (DTA/TGA).

El análisis térmico realizado a la muestra fresca de sol-gel del NaNbO<sub>3</sub>, dopado con La, a pH 9, reveló una pérdida en peso por debajo de los 100°C, debido a la eliminación de agua, lo que corresponde al primer pico endotérmico (identificado como A) (ver Figura 3.40). Una segunda pérdida en peso se observó entre 250°C y 500°C, la cual se relacionó con la presencia de otro pico endotérmico (B) y que se atribuyó a la volatilización de la materia orgánica.

Finalmente, a aprox. 500°C se observó un pico exotérmico; éste fue asociado con la formación de la fase  $\text{NaNbO}_3$ . Características similares se observaron con las muestras frescas obtenidas de sol-gel de los otros compuestos preparados:  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La y Sm a pH 7 y 9. Lo anterior corrobora los resultados obtenidos por rayos X, en donde se observó la presencia de la fase  $\text{NaNbO}_3$  desde los 400°C.

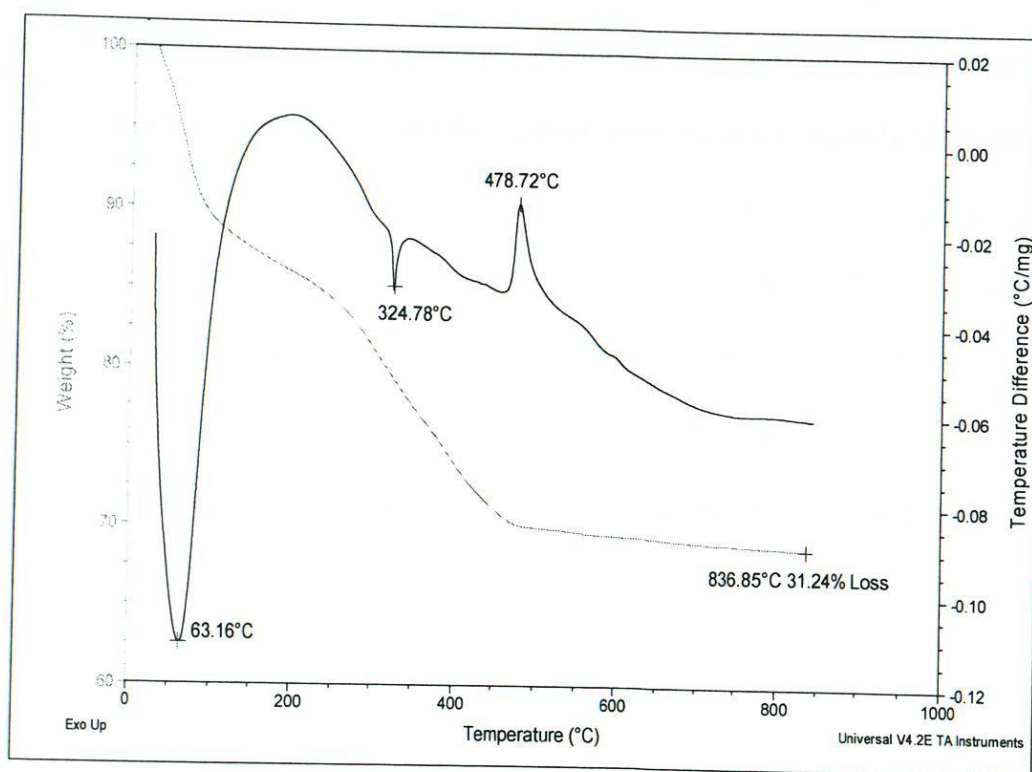


Figura 3.40. Termograma de la muestra fresca de  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La, preparado vía sol-gel a pH 9.

Con base en los resultados anteriores, se puede decir que la presencia de la fase de interés, en este caso desde los 400°C, tal vez se debe al cambio del ion metálico, ya que el ion  $\text{Nb}^{5+}$  es más pequeño que el de ion  $\text{Ta}^{5+}$  (1.2Å vs 1.3Å)

lo cual favorece el acomodo de los átomos y la formación de la fase cristalina. Sin embargo, parece que esto trae como consecuencia que se obtenga la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  en los niobiatos sintetizados.

### 3.3.3 Fisorción de gas Nitrógeno ( $\text{N}_2$ ).

Los resultados del análisis de fisorción de  $\text{N}_2$  revelaron que estos óxidos presentan valores de área superficial específica muy similares a los tantalatos dopados. Al igual que en los análisis anteriores, el área superficial específica disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. En general, los compuestos que presentaron mayor área superficial fueron aquellos sintetizados a pH 7, tanto con Sm como con La ( $40\text{-}45\text{ m}^2/\text{g}$  a  $400^\circ\text{C}$ ,  $25\text{ m}^2/\text{g}$  a  $600^\circ\text{C}$  y  $10\text{-}15\text{ m}^2/\text{g}$  a  $800^\circ\text{C}$ ) en comparación con los sintetizados a pH 9, con excepción del  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con Sm, que presentó  $45\text{ m}^2/\text{g}$  (ver Figura 3.41).



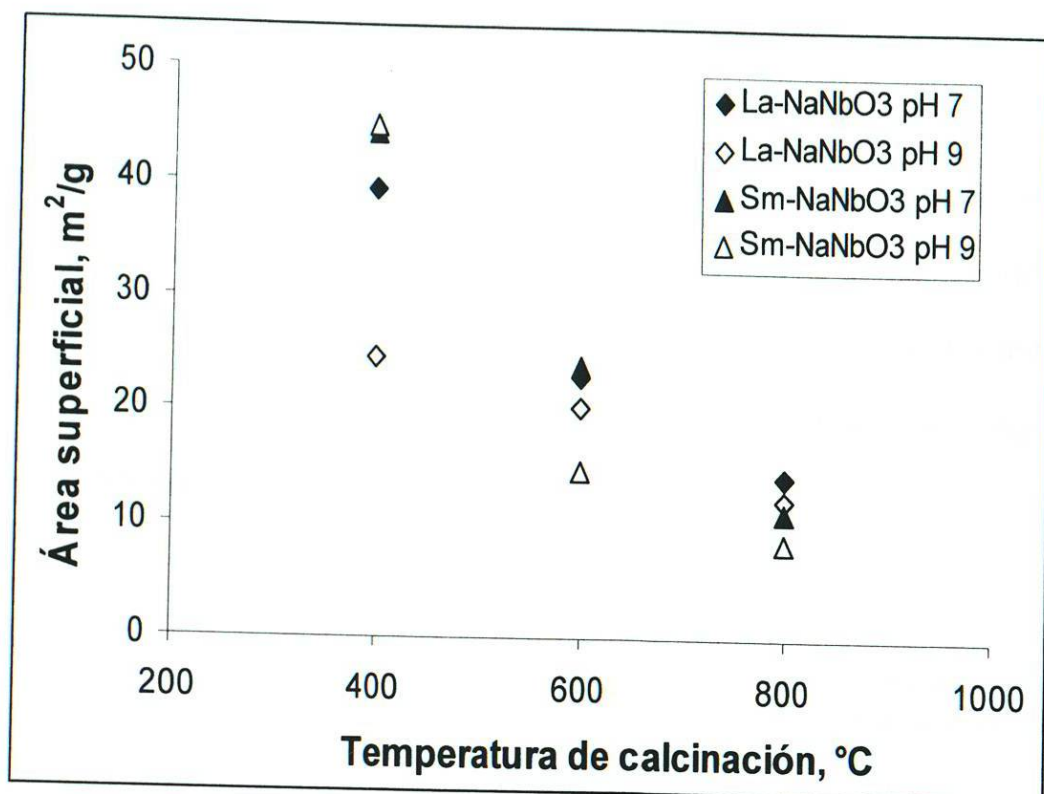


Figura 3.41. Área superficial de  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La y Sm, sintetizados por sol-gel.

Dado que estos valores de área superficial específica son muy similares a los de los tantalatos, se espera que estos materiales presenten buenas propiedades fotocatalíticas.

### 3.3.4 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ).

Los valores de energía de banda prohibida,  $E_g$ , de los niobatos sintetizados se obtuvieron siguiendo el método experimental descrito en la sección 3.1.6. Estos valores se compararon con aquellos obtenidos para los tantalatos dopados y se encontró que son menores hasta en un 25% (ver Figura 3.42).

Una observación importante es que, al parecer, en los niobatos aquí estudiados no se ven influenciados por la temperatura de calcinación, pH y el agente dopante sobre el valor de energía de banda prohibida, pues tanto en los compuestos  $\text{NaNbO}_3$ , dopados con La y Sm y calcinados a 400°C, 600°C y 800°C, los valores de  $E_g$  permanecen constantes, aprox. 3.3 eV. Lo anterior quiere decir que los compuestos con niobio absorben en regiones comprendidas del ultravioleta.

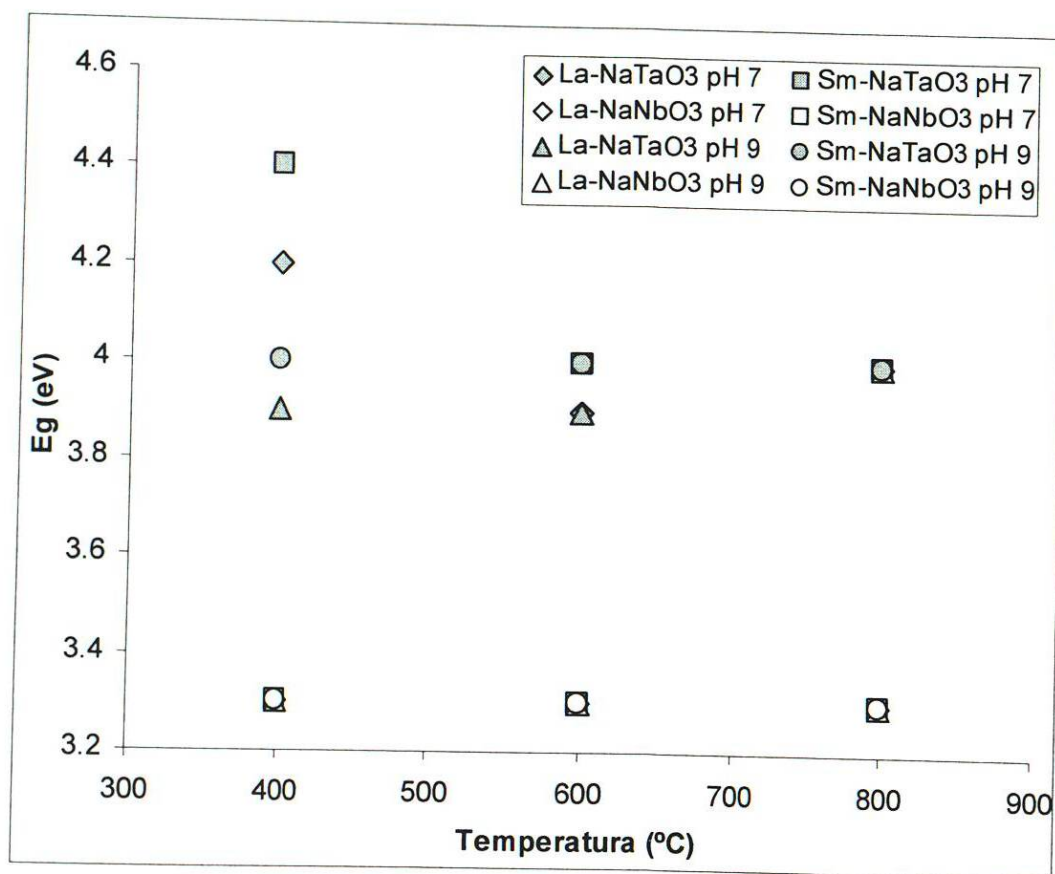


Figura 3.42. Comparación de  $E_g$  entre compuestos de  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$ , dopados con La y Sm sintetizados por sol-gel.

Aunque estos compuestos no se obtuvieron completamente de forma pura, se decidió probarlos como fotocatalizadores en la reacción de degradación de RB.

### **3.4 Pruebas fotocatalíticas de $\text{NaNbO}_3$ dopados con La y Sm.**

A continuación se presentan los resultados de la evaluación fotocatalítica en la degradación de rodamina B del compuesto de  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La y Sm sintetizado por sol-gel, y calcinados a 400°C, 600°C y 800°C.

#### **3.4.1 Degradación de rodamina B.**

Los resultados de la degradación de RB utilizando los compuestos de  $\text{NaNbO}_3$  dopados con La y Sm mostraron un pobre porcentaje de degradación: menor que el 25%, en aprox. 6 horas de reacción (ver Figura 3.43). Cabe mencionar que se siguió el mismo procedimiento experimental para las pruebas fotocatalíticas que en el caso de los tantalatos. Al igual que en el caso anterior, estos óxidos no absorben al colorante.



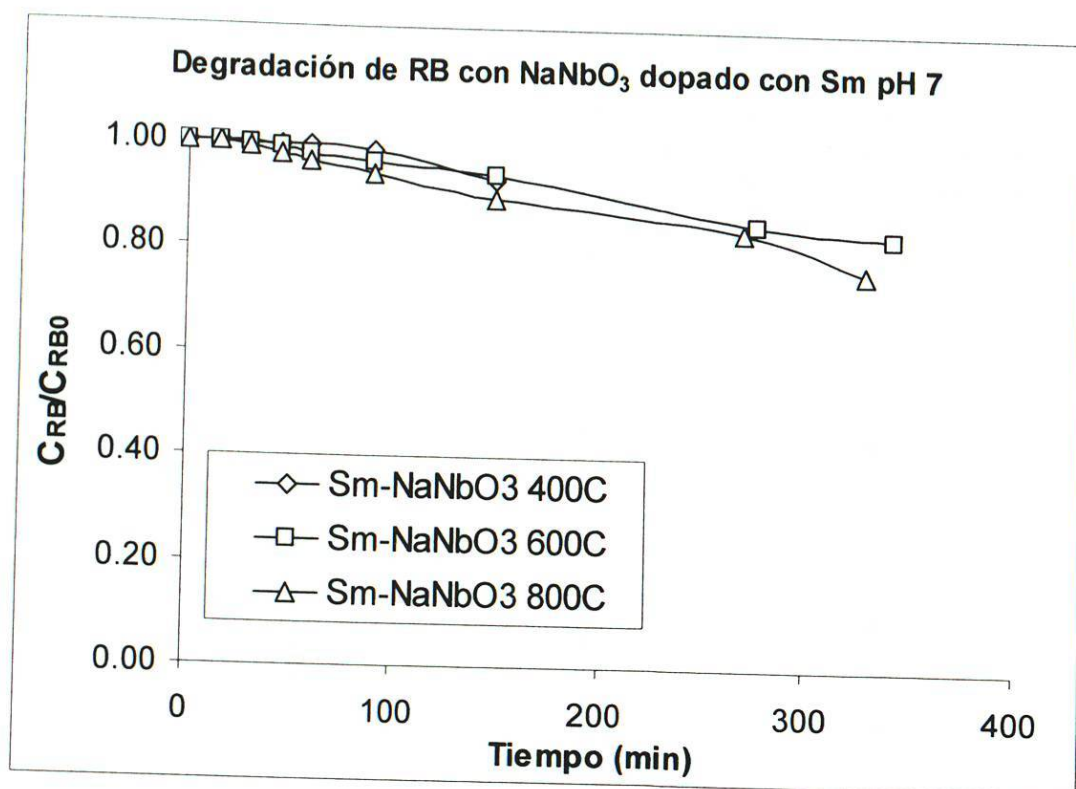


Figura 3.43. Degradación de RB con  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con Sm, sintetizado por sol-gel a pH 7.

Para la determinación de sus parámetros cinéticos, se supuso que la reacción sigue un modelo de primer orden. En la Figura 3.44 se presentan los valores de la constante de velocidad,  $k$ , correspondientes a estas pruebas en comparación con los obtenidos utilizando los tantalatos bajo condiciones similares. Puede apreciarse una clara diferencia entre ambos, siendo la degradación de RB poco eficiente cuando se utiliza como catalizador a los compuestos de  $\text{NaNbO}_3$  dopado con Sm y La.

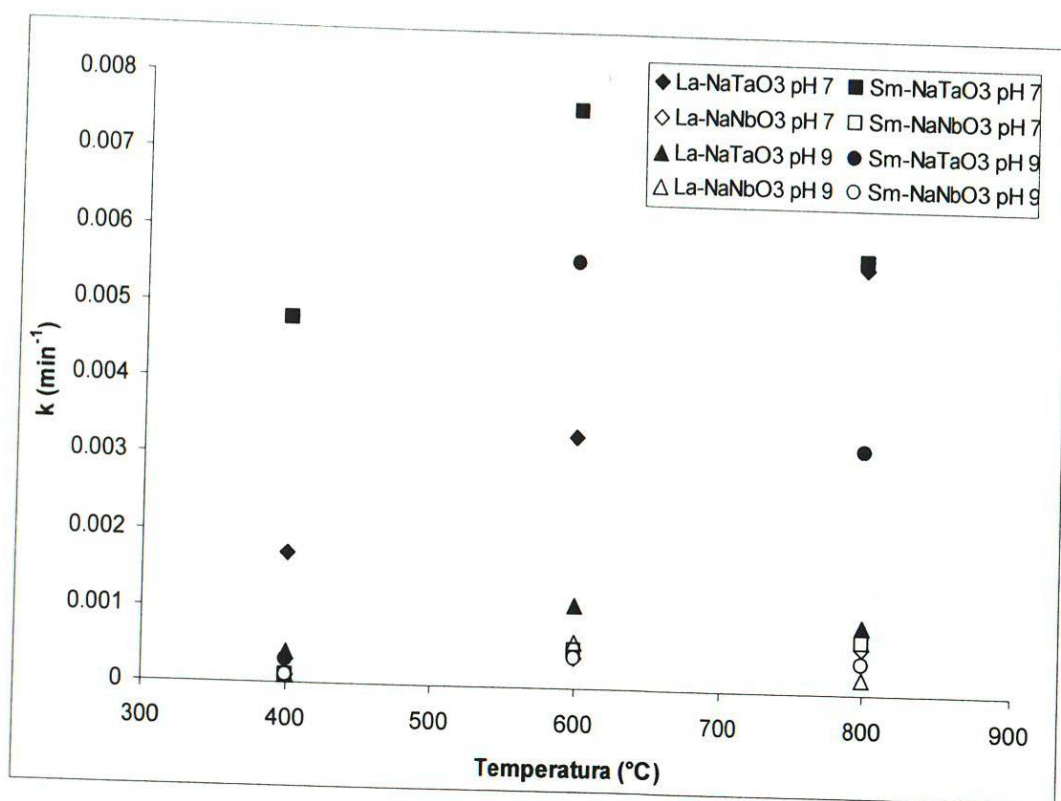


Figura 3.44. Comparación entre los valores de  $k$  obtenidos en la degradación de RB con  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) dopado con La y Sm sintetizados por sol-gel a pH 7 y 9.

Por otro lado, al determinar el tiempo de vida media para estas reacciones, se encontró que los valores de  $t_{1/2}$  son muy altos ( $>600$  min) cuando se utilizan los compuestos  $\text{NaNbO}_3$  dopados con La y Sm como fotocatalizadores. Es decir, son 6 veces más grandes que los obtenidos cuando se utilizan los compuestos  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con La y Sm (ver Figura 3.45).

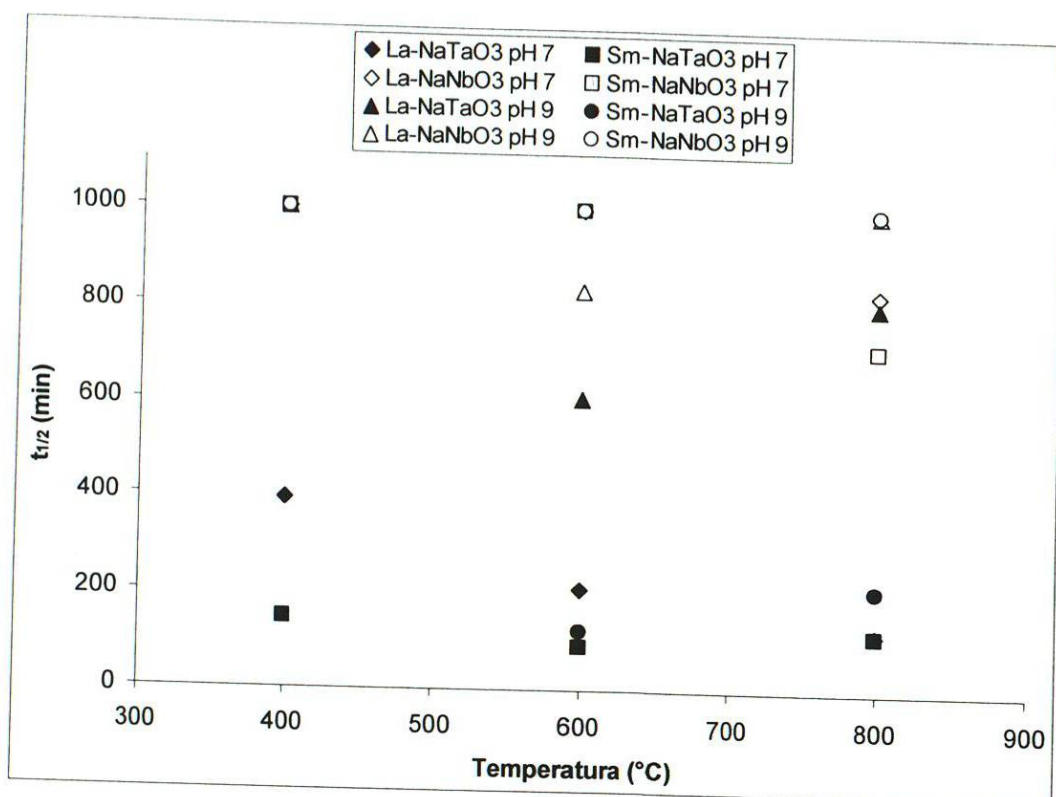


Figura 3.45. Comparación entre los valores de  $t_{1/2}$  obtenidos en la degradación de RB con  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) dopado con La y Sm sintetizados por sol-gel a pH 7 y 9.

En vista de los resultados obtenidos, se decidió descartar el uso de los compuestos  $\text{NaNbO}_3$ , dopado con La y Sm para la reacción de degradación de colorantes orgánicos bajo radiación de luz UV. Sin embargo, esto no quiere decir que para otro tipo de reacciones no puedan funcionar; al contrario, hay más probabilidades de que pueden ser eficientes en reacciones como la conversión de agua en  $\text{H}_2$ , o en otras aplicaciones de catálisis heterogénea (oxidación de gas natural).



Considerando los resultados alentadores, tanto en la síntesis por sol-gel como las pruebas fotocatalíticas, se decidió llevar a cabo la síntesis de los tantalatos y niobatos sin dopar, para después probarlos en las reacciones de degradación anteriormente mencionadas.

### **3.5 Síntesis y caracterización de $\text{NaTaO}_3$ y $\text{NaNbO}_3$ .**

Se llevaron a cabo las síntesis por sol-gel a pH 7 y estado sólido de los compuestos  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$ , sin dopar. Las muestras frescas obtenidas por sol-gel fueron calcinadas a 400°C, 600°C y 800°C. Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas, a continuación se presentan los resultados de estos análisis.

#### **3.5.1 Análisis por difracción de rayos X en polvos (XRD).**

A través de este análisis se determinó la presencia de la fase  $\text{NaTaO}_3$  en la muestra sintetizada por sol-gel. Esta fase aparece desde los 400°C y cristaliza completamente a los 800°C (ver Figura 3.46). A diferencia de lo observado en los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$ , dopados con La, Sm, Nd e Y, en este caso no se observó la presencia de picos adicionales, por lo que se descarta la presencia de una segunda fase cristalina; es decir, se logró obtener la fase  $\text{NaTaO}_3$  de forma pura.

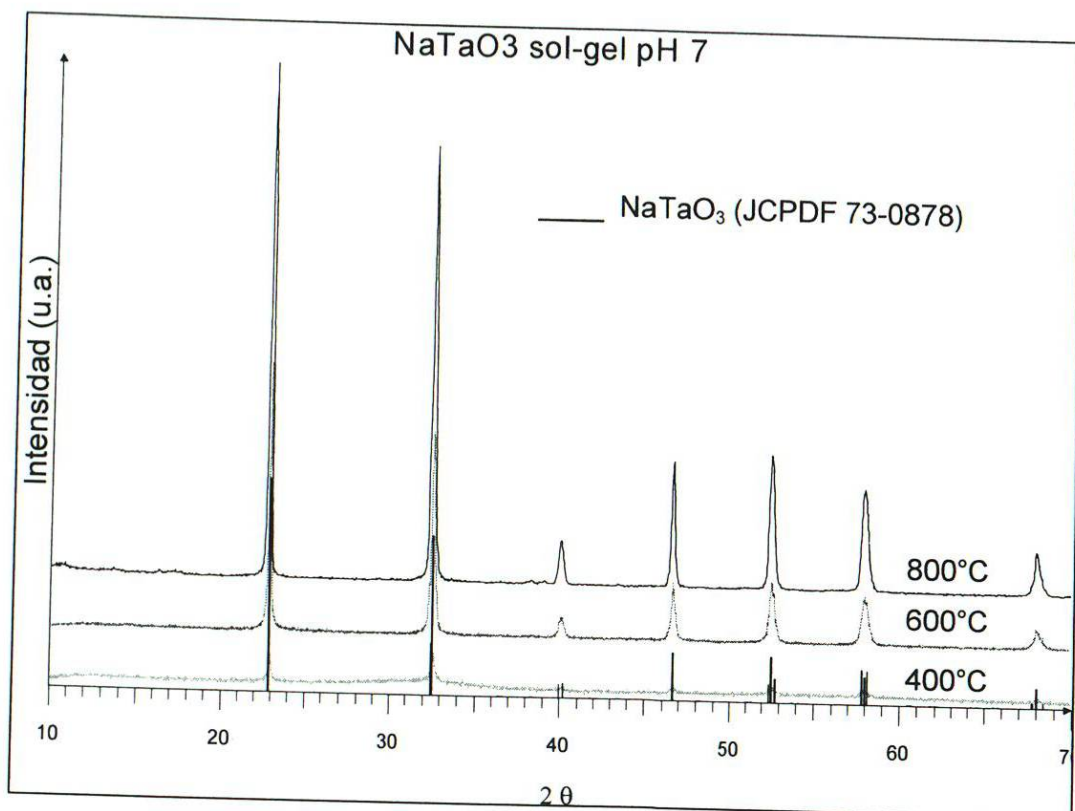


Figura 3.46. Difractogramas de rayos X de NaTaO<sub>3</sub>, sintetizado vía sol-gel a pH 7 y tratado a diferentes temperaturas.

Por otra parte, los resultados obtenidos para las muestras de NaNbO<sub>3</sub>, sintetizadas por sol-gel, revelaron la presencia de la fase NaNbO<sub>3</sub>; sin embargo, también se detectó la presencia de picos adicionales correspondientes a la fase secundaria Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (ver Figura 3.47). Este hecho puede ser atribuido, como se mencionó anteriormente, al tamaño de catión; que en este caso, el Nb al ser más pequeño favorece la cristalización de la fase secundaria.

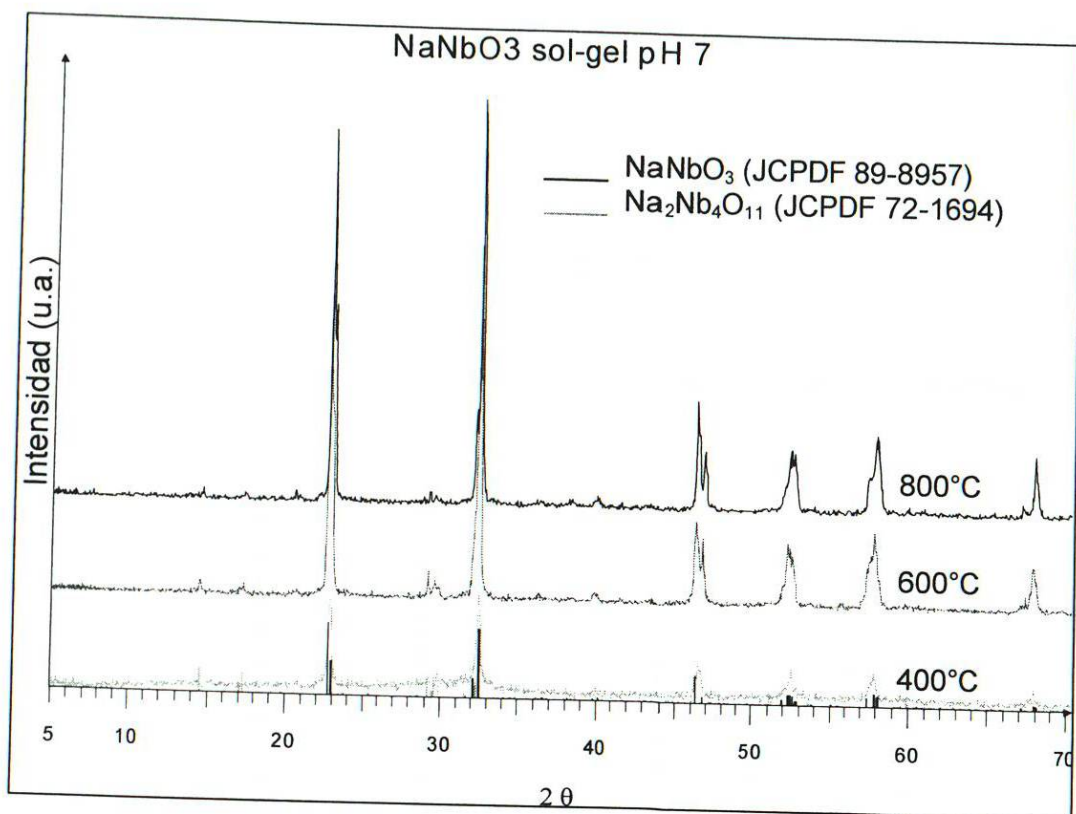


Figura 3.47. Difractogramas de rayos X de  $\text{NaNbO}_3$  sintetizado vía sol-gel, a pH 7, calcinado a diferentes temperaturas.

La síntesis por estado sólido del compuesto  $\text{NaTaO}_3$  se llevó a cabo a  $850^\circ\text{C}$ . Se encontró que todos los picos observados en el patrón de rayos-X corresponden a la fase  $\text{NaTaO}_3$ , y no se detectó la presencia de reflexiones adicionales (ver Figura 3.48). En esta misma figura se pueden observar los patrones de rayos-X del  $\text{NaTaO}_3$  preparado a  $950^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$  y  $1150^\circ\text{C}$ , inclusive a este último se le realizó un “quenching” (enfriamiento brusco) con la finalidad de observar si se mantenía la estructura ortorrómbica de la fase  $\text{NaTaO}_3$  o si cristalizaba otro polimorfo por efecto de la temperatura. No se observó ningún cambio en los patrones de rayos-X, por lo que se puede decir que a través del método de estado sólido, se logró obtener la fase  $\text{NaTaO}_3$  en



forma pura, y ésta cristaliza en el sistema ortorrómbico según consta en JCPDF 73-0878.

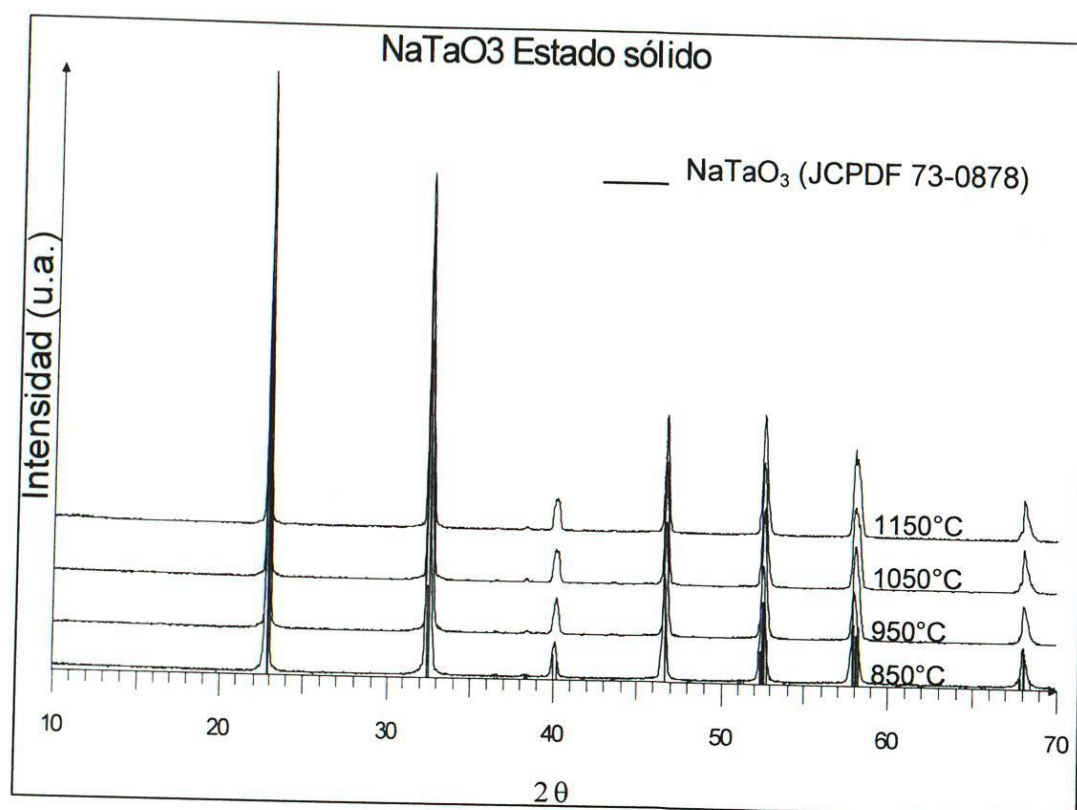


Figura 3.48. Difractograma de la muestra de  $\text{NaTaO}_3$  sintetizada por reacción en estado sólido.

Por otra parte, al llevar a cabo la síntesis por estado sólido de la fase  $\text{NaNbO}_3$ , se encontró que a 850°C se obtuvo la presencia de la fase  $\text{NaNbO}_3$  pero también apareció la fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (ver Figura 3.49). Ante esta situación se decidió calentar a más altas temperaturas este compuesto pero no se presentaron cambios, quedando el producto final como una mezcla de  $\text{NaNbO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ . Es probable que se haya volatilizado  $\text{Na}_2\text{O}$  y al no completar la estequiometría de 1 a 1 para la fase de perovskita favorece la

crystalización de la fase que contiene niobio en una relación de 2 de Nb a 1 de Na.

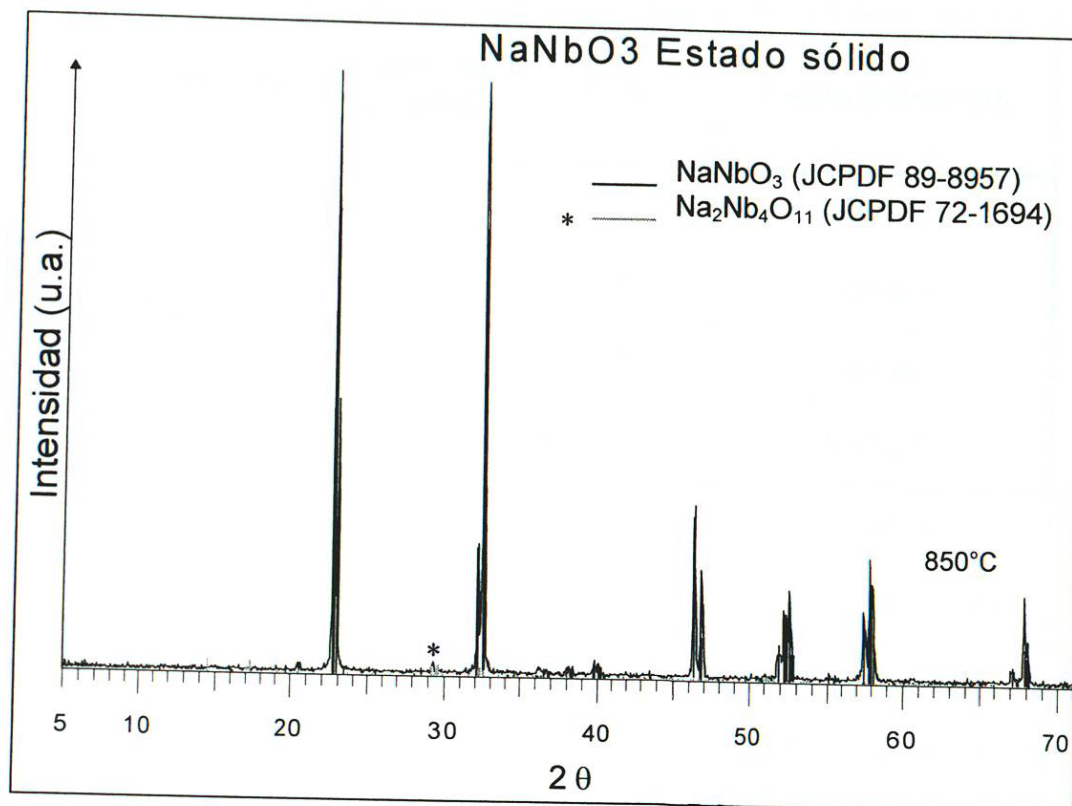


Figura 3.49. Difractograma de la muestra de NaNbO<sub>3</sub>, sintetizada por reacción en estado sólido.

En la Tabla V se resumen las fases identificadas en cada una de las muestras analizadas.

Tabla V

Resumen de las fases identificadas en las muestras de  $\text{NaMO}_3$  (M = Ta y Nb) sintetizadas por sol-gel a pH 7 y estado sólido.

Compuesto	Método de síntesis	T, °C	Fases presentes
$\text{NaTaO}_3$	Sol-gel pH 7	400	$\text{NaTaO}_3$
		600	$\text{NaTaO}_3$
		800	$\text{NaTaO}_3$
	ES	850 - 1150	$\text{NaTaO}_3$
$\text{NaNbO}_3$	Sol-gel pH 7	400	$\text{NaNbO}_3$
		600	$\text{NaNbO}_3$ , $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$
		800	$\text{NaNbO}_3$ , $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$
	ES	850	$\text{NaNbO}_3$ , $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$

De acuerdo con los resultados de rayos X, se puede concluir que fue posible obtener la fase pura de  $\text{NaTaO}_3$ , tanto por sol-gel como por estado sólido. Mientras que el  $\text{NaNbO}_3$  fue sintetizado acompañado siempre de la fase secundaria,  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , por ambos métodos de síntesis.

### 3.5.2 Caracterización estructural por microscopía electrónica.

El análisis de microscopía electrónica de barrido de los compuestos de  $\text{NaTaO}_3$  sintetizadas tanto por sol-gel a pH 7 como por estado sólido reveló que



se tiene la presencia de partículas de tamaño nano y micrométrico, respectivamente.

En la Figura 3.50 se presentan las micrografías de  $\text{NaTaO}_3$  sintetizado por sol-gel y calcinado a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . En ambas micrografías se puede observar partículas de tamaño nanométrico con formas irregulares. También se observa la formación de aglomerados formados por las partículas de menor tamaño. En ambas muestras,  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , se presenta heterogeneidad en su morfología.

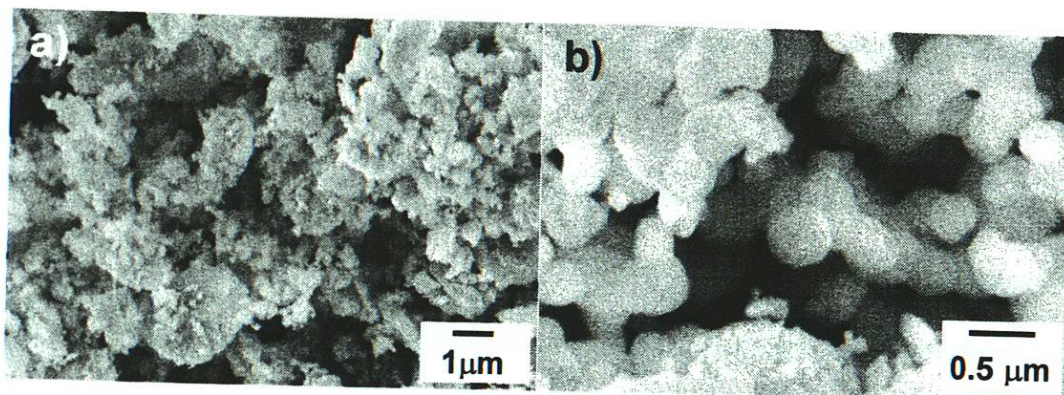


Figura 3.50. Micrografía SEM de  $\text{NaTaO}_3$  sintetizado por sol-gel a pH 7 y calcinado a: a)  $600^\circ\text{C}$  y b)  $800^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, al analizar por SEM el compuesto  $\text{NaTaO}_3$  sintetizado por estado sólido y calcinado a  $850^\circ\text{C}$  y  $950^\circ\text{C}$ , se observó claramente la presencia de partículas de mayor tamaño que las observadas en el análisis anterior y que son del orden de micras ( $<1\ \mu\text{m}$ ) así como la sinterización de las mismas (ver Figura 3.51). Al igual que en el caso anterior, la morfología observada para ambas muestras es heterogénea.

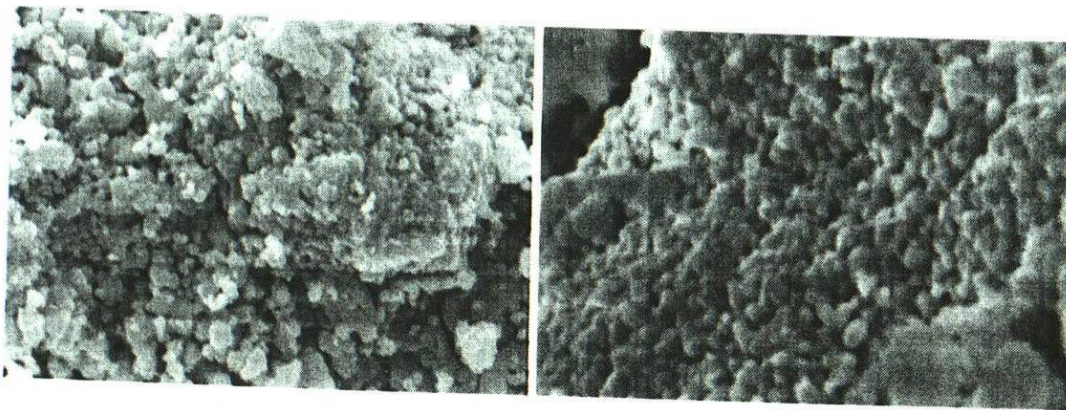


Figura 3.51. Micrografía SEM de  $\text{NaTaO}_3$  sintetizado por estado sólido y calcinado a: a)  $850^\circ\text{C}$  y b)  $950^\circ\text{C}$ .

De lo anterior se puede concluir que, dadas las características estructurales del compuesto  $\text{NaTaO}_3$ , preparado por sol-gel, es de suponerse que este óxido presentará buenas propiedades fotocatalíticas en la reacción de degradación de contaminantes orgánicos. Por otro lado, aunque el compuesto  $\text{NaTaO}_3$  preparado por estado sólido presentó tamaños de partícula un poco más grandes al  $\text{NaTaO}_3$  por sol-gel, el hecho de tener este compuesto en forma pura podría contribuir a presentar un buen desempeño fotocatalítico en las reacciones de degradación de AM y RB.

### 3.5.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

Cada uno de los compuestos  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$  sintetizados, tanto por estado sólido como por sol-gel, se analizaron por la técnica de espectroscopía de infrarrojo. En las muestras frescas de sol-gel se detectó la presencia de bandas correspondientes a los grupos orgánicos residuales. Mientras que en



las muestras calcinadas a 800°C y aquellas preparadas por estado sólido a 850°C, se observó únicamente la presencia de la banda correspondiente al enlace metálico M—O.

En la Figura 3.52 se presentan los espectros de FTIR de las muestras de NaTaO<sub>3</sub> sintetizadas por sol-gel a pH 7 y calcinadas a diferentes temperaturas. Se puede observar en el espectro de la muestra fresca una banda ancha aproximadamente a 3300 cm<sup>-1</sup> correspondiente al tensionamiento del enlace O—H del agua y alcoholes, provenientes de la síntesis por sol-gel y dos bandas aprox. a 1415 cm<sup>-1</sup> y 1348 cm<sup>-1</sup>, las cuales son características de las absorciones de la flexión del enlace O—H y la tensión del enlace C—O del alcohol primario, provenientes del solvente utilizado en la reacción, etanol. Además se observaron bandas de absorción por flexión de los enlaces C—H aprox. a 1560 cm<sup>-1</sup> y 1416 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los grupos orgánicos —CH<sub>2</sub>— y —CH<sub>3</sub>, respectivamente. Finalmente, se observó una banda fuerte a aproximadamente a 570 cm<sup>-1</sup>, la cual se atribuye a los enlaces metal—oxígeno (M—O). A excepción de esta última banda, todas las bandas desaparecen cuando la muestra es calcinada a 800°C.



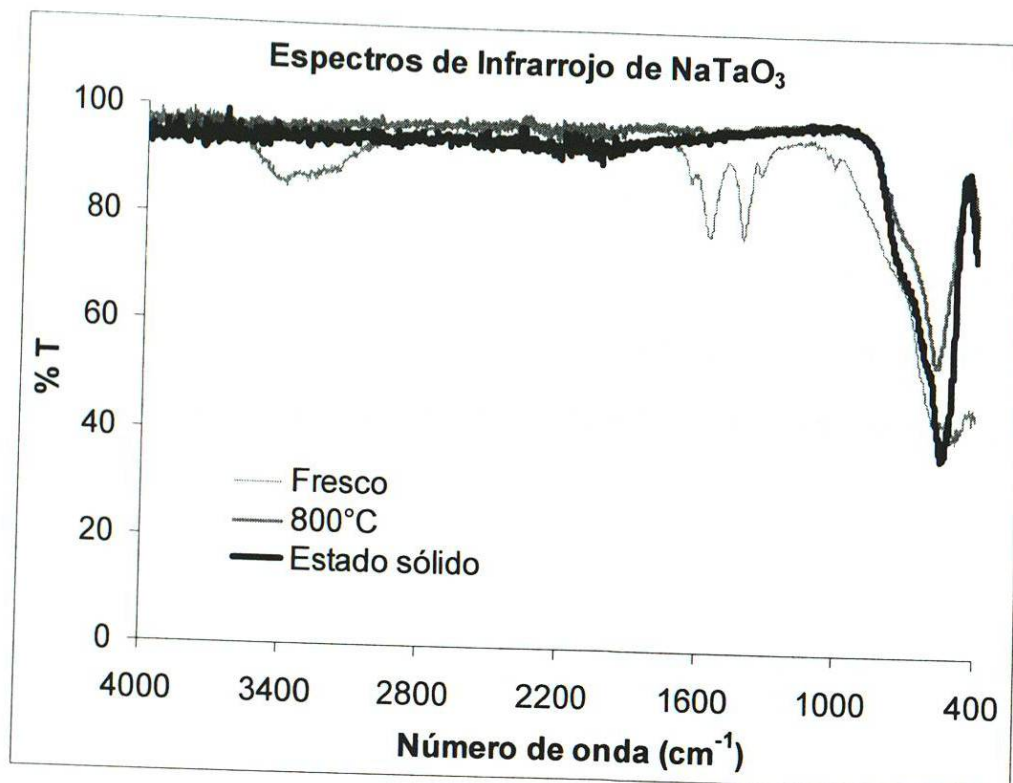


Figura 3.52. Espectros de FTIR de la fase NaTaO<sub>3</sub>.

Mediante este análisis se comprobó que los compuestos preparados por sol-gel están libres de materia orgánica residual, y se espera que la volatilización durante la calcinación provoque la presencia de sitios activos o poros en la superficie de estos compuestos, lo cual podría beneficiar la actividad fotocatalítica de estos óxidos semiconductores.

#### 3.5.4 Análisis térmico (DTA/TGA).

El análisis térmico realizado sobre la muestra fresca de NaTaO<sub>3</sub>, preparado por sol-gel a pH 7, mostró una pérdida en peso por debajo de 100°C, debido a la eliminación de agua (ver Figura 3.53). Esto corresponde con el primer pico

endotérmico (identificado como A). Mientras que entre 250°C y 500°C se presentó una segunda pérdida en peso atribuida a la volatilización de la materia orgánica, pico endotérmico B. Por encima de los 500°C apareció un pico exotérmico (C) el cual está asociado con la formación de la fase cristalina  $\text{NaTaO}_3$ . Estos resultados corroboran lo visto anteriormente en el análisis de difracción de rayos X, donde se encontró la fase  $\text{NaTaO}_3$  desde los 600°C.

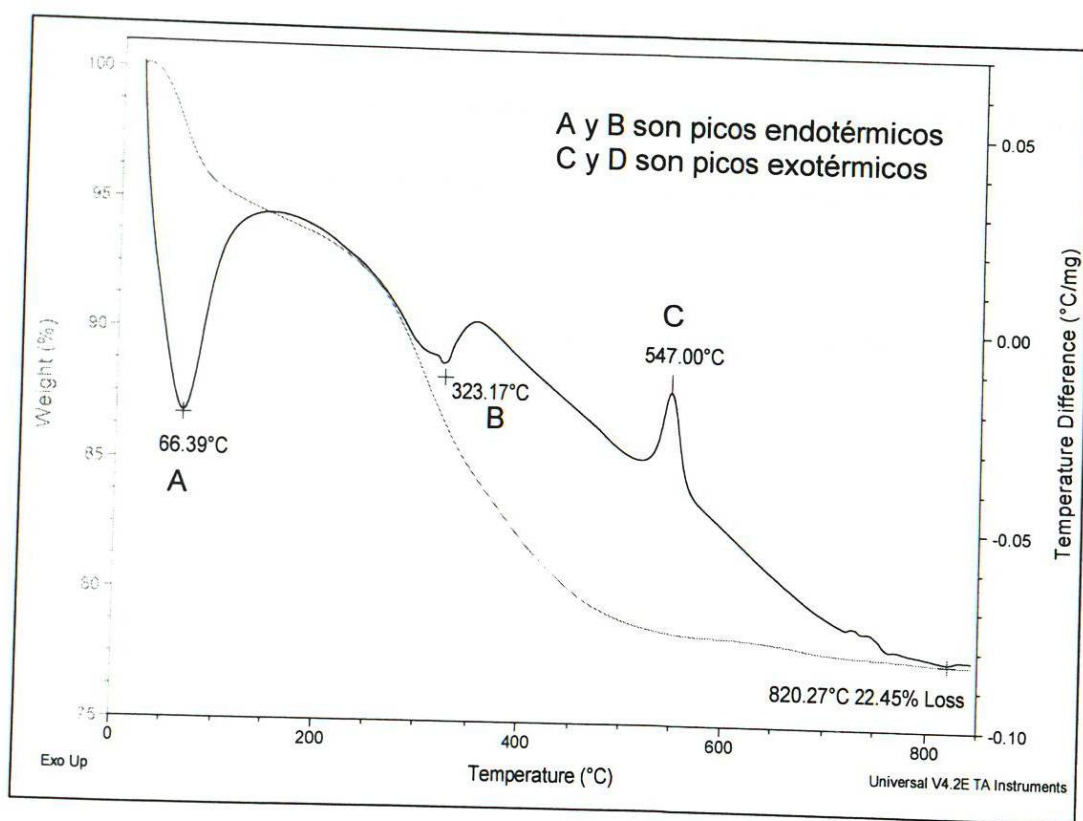


Figura 3.53. Termograma de la muestra fresca de  $\text{NaTaO}_3$ , preparado vía sol-gel a pH 7.

Mediante este análisis se confirmó la presencia de la fase  $\text{NaTaO}_3$ , desde 600°C, de acuerdo con lo observado por rayos-X. Características similares se

observaron con la muestra fresca obtenida de la síntesis por sol-gel del compuesto  $\text{NaNbO}_3$ .

### 3.5.5 Fisisorción de gas Nitrógeno ( $\text{N}_2$ ).

Los resultados del análisis de fisisorción de  $\text{N}_2$  de los óxidos  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$  preparados por sol-gel revelaron que éstos presentan valores de área superficial específica de aprox.  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $400^\circ\text{C}$ ),  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $600^\circ\text{C}$ ) y  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) (ver Figura 3.54). Al analizar las muestras preparadas por estado sólido, se observaron valores de área superficial específica de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aunque existe diferencia de tamaños iónicos entre el  $\text{Nb}^{5+}$  y el  $\text{Ta}^{5+}$ , ésta parece no influenciar considerablemente en los valores de área superficial específica de sus respectivas fases.



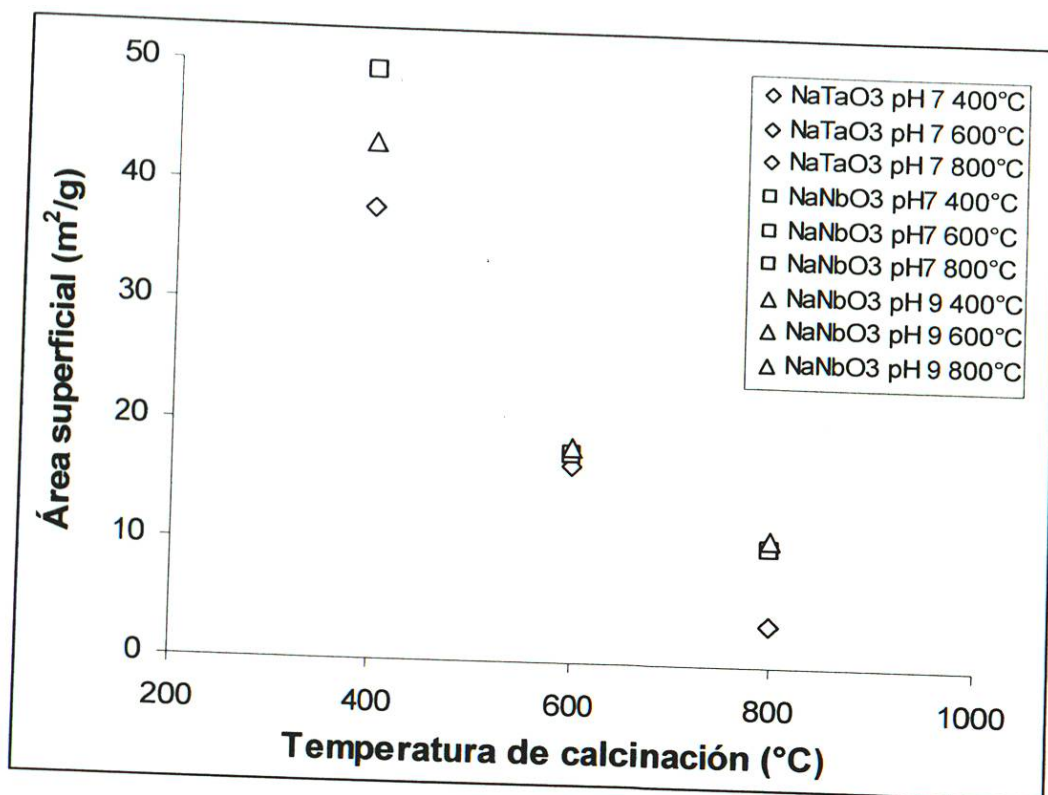


Figura 3.54. Área superficial de  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) sintetizados por sol-gel.

Por otra parte, al comparar las áreas superficiales específicas de  $\text{NaTaO}_3$  con el óxido dopado, se observa que estos últimos presentan valores mayores; lo cual, como se mencionó anteriormente, se atribuye a que la presencia del dopante retarda la cristalización de la fase y, por lo tanto, el tamaño de partícula (ver Tabla VI).

Tabla VI

Comparación entre áreas superficiales específicas de  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{Sm-NaTaO}_3$  sintetizados por sol-gel a pH 7.

T, °C	Área superficial, $\text{m}^2/\text{g}$	
	$\text{NaTaO}_3$ sol-gel pH 7	$\text{Sm-NaTaO}_3$ sol-gel pH 7
400	38	60
600	18	25
800	10	20

Este resultado permite inferir que probablemente el  $\text{NaTaO}_3$  presente menor actividad fotocatalítica en las reacciones de degradación que la observada para los compuestos dopados.

### 3.5.6 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ).

Los valores de  $E_g$  obtenidos para cada uno de los compuestos sintetizados fueron de alrededor de 3.1 eV para  $\text{NaNbO}_3$  y de aprox. 3.4 para  $\text{NaTaO}_3$  (ver Figura 3.55). Con base en estos valores, se puede decir que el  $\text{NaNbO}_3$  podría ser más fotoactivo bajo la acción de luz visible, mientras que el  $\text{NaTaO}_3$  lo será bajo la acción de luz UV.

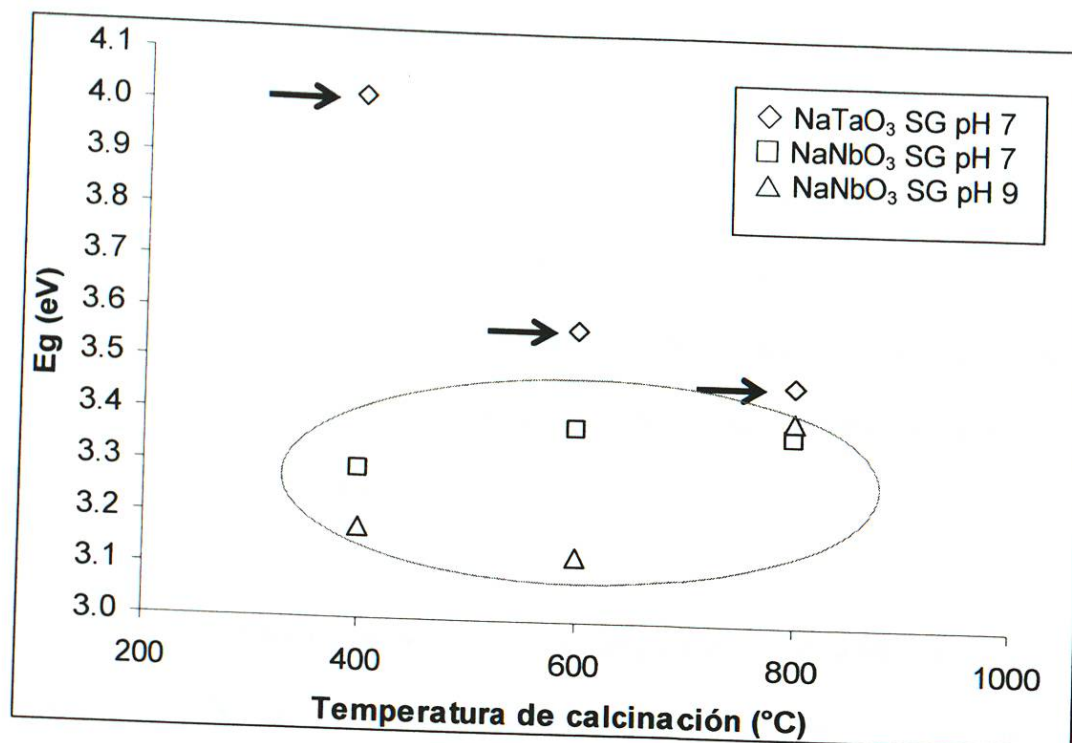


Figura 3.55. Valores de  $E_g$  para  $\text{NaMO}_3$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) preparados por sol-gel.

Por otra parte, los valores de  $E_g$  calculados para los compuestos  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$  preparados por estado sólido fueron de 3.5 eV y 3.4 eV, respectivamente.

### 3.6 Pruebas fotocatalíticas de $\text{NaTaO}_3$ y $\text{NaNbO}_3$ .

Una vez caracterizados los semiconductores  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$  se procedió a realizar las pruebas fotocatalíticas sobre la degradación de RB y AM para evaluar su actividad fotocatalítica.



### 3.6.1 Degradación de rodamina B.

Primeramente, se realizó la degradación de RB y para ello se siguieron las mismas condiciones de trabajo descritas en la sección 3.2.1. Se llevaron a cabo las pruebas de absorción y se encontró que no hubo absorción del colorante. Una vez descartado este efecto, se procedió a realizar las pruebas fotocatalíticas bajo luz UV.

La Figura 3.56 muestra las curvas de degradación de la RB utilizando como catalizador al  $\text{NaTaO}_3$ , sintetizado por sol-gel a pH 7, donde se observa una pobre degradación por parte de los tres compuestos calcinados a diferentes temperaturas. Similar situación se obtuvo cuando se utilizó el compuesto sintetizado por estado sólido. Esta situación, si se compara con los resultados de fotocatálisis de los compuestos dopados, se puede atribuir a que, en el caso de estos últimos, la presencia del dopante es fundamental para ayudar a la eficiencia fotocatalítica, además de que, al parecer, el tener el compuesto en forma completamente pura no es favorable para efectos de fotocatálisis.

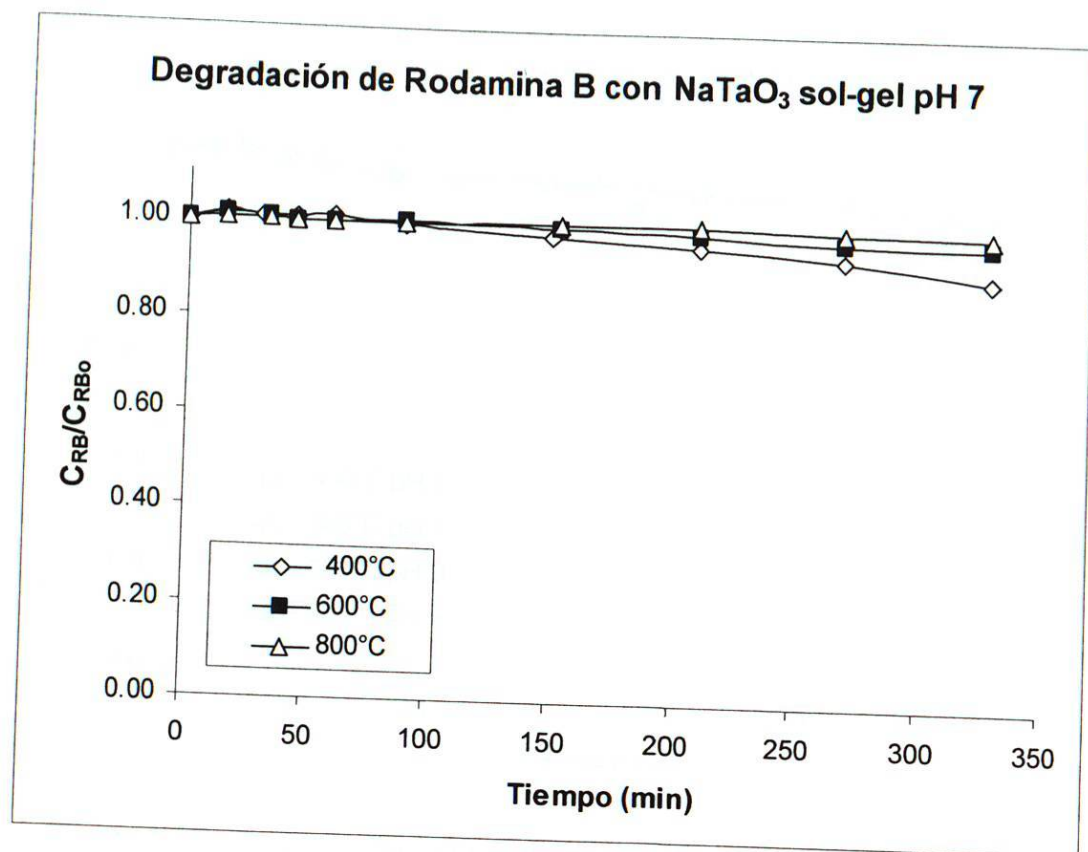


Figura 3.56. Degradación fotocatalítica de RB con NaTaO<sub>3</sub> sintetizado por sol-gel a pH 7 bajo luz UV.

Por otro lado, al utilizar el compuesto NaNbO<sub>3</sub> se presentó un comportamiento similar al observado para NaTaO<sub>3</sub> (ver Figura 3.57). En ambos casos, la degradación no alcanzó el 20%.

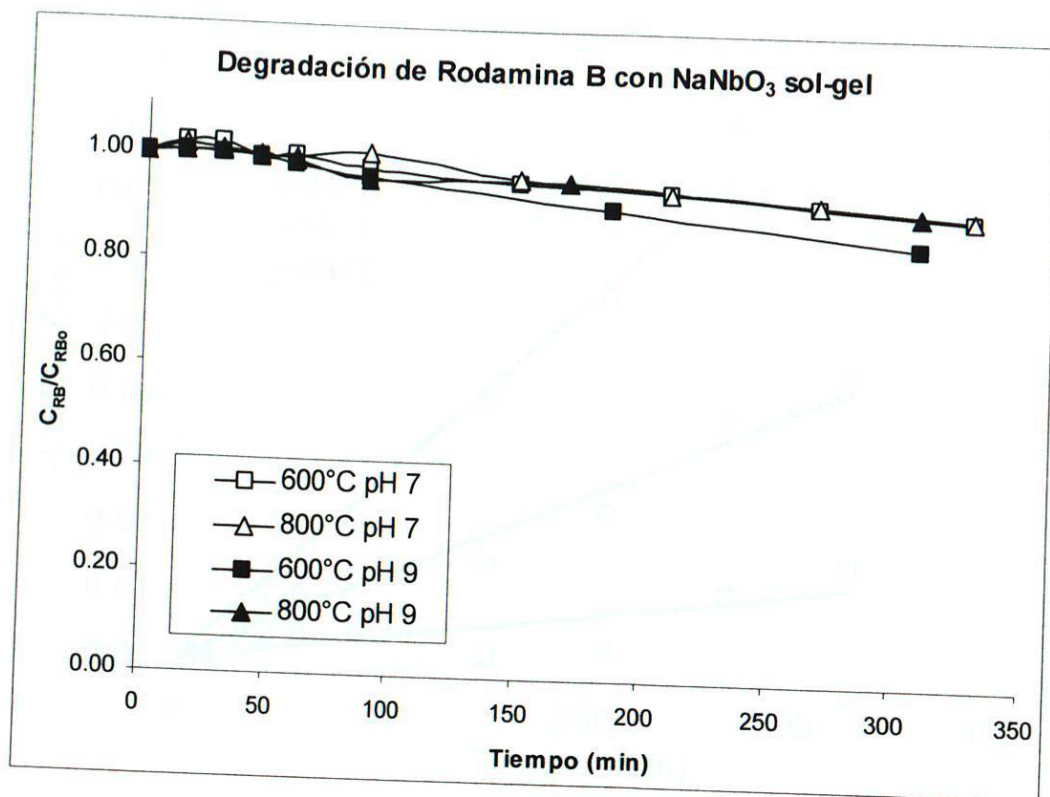


Figura 3.57. Degradación fotocatalítica de RB con  $\text{NaNbO}_3$  preparado por sol-gel bajo luz UV.

Posteriormente se llevó a cabo el cálculo de los parámetros cinéticos, suponiendo que la reacción de degradación sigue un modelo de reacción de primer orden. En la Figura 3.58 se muestran los resultados de este cálculo, que fue hecho a partir de los datos obtenidos utilizando como catalizador al  $\text{NaTaO}_3$ , sintetizado por sol-gel a pH 7.



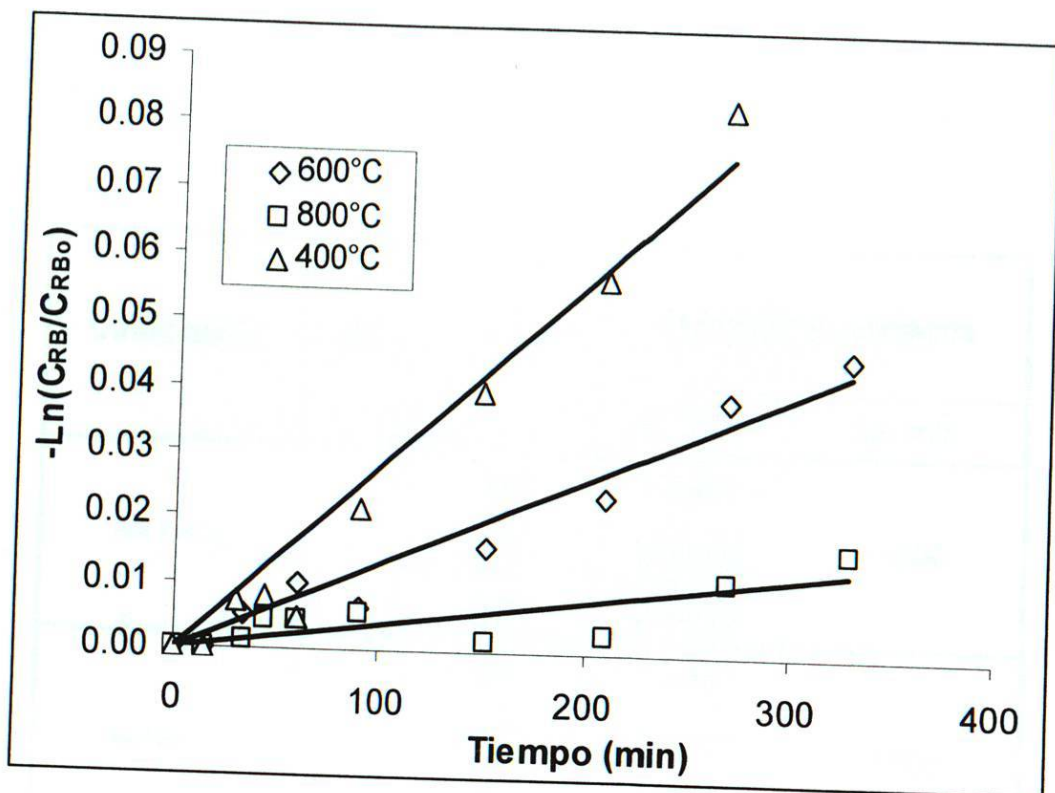


Figura 3.58. Cinética de reacción de primer orden para la degradación de rodamina B con  $\text{NaTaO}_3$  preparado por sol-gel a pH 7.

Los valores de los parámetros cinéticos se muestran en la Tabla VII, donde se puede apreciar que los valores de  $k$  están por debajo de  $0.0004 \text{ min}^{-1}$  y los  $t_{1/2}$  son mayores a 1000 min, lo que quiere decir que las actividades fotocatalíticas de ambos compuestos son muy deficientes en la degradación de RB, bajo estas condiciones experimentales.

Tabla VII

Parámetros cinéticos de la degradación de Rodamina B con  $\text{NaMO}_3$

(M = Ta y Nb) sintetizados por sol-gel.

Compuesto	pH	T, °C	Parámetros cinéticos	
			$k$ , $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ , min
$\text{NaTaO}_3$	7	400	0.0002	>1000
		600	0.00005	
		800	0.00001	
$\text{NaNbO}_3$	7	600	0.0001	>1000
		800	0.0004	
	9	600	0.0004	
		800	0.0003	

En general, ambos óxidos presentaron una pobre eficiencia fotocatalítica en la reacción de degradación de RB.

### 3.6.2 Degradación de azul de metileno.

Con la finalidad de observar el comportamiento de los compuestos  $\text{NaTaO}_3$  en la reacción de degradación de AM, se llevaron a cabo las pruebas fotocatalíticas utilizando este óxido, preparado por sol-gel y estado sólido. En este caso se observó que el  $\text{NaTaO}_3$  presenta absorción al colorante AM, por lo que se estableció un tiempo de 90 min para que la reacción lograra el equilibrio de absorción-desorción.

En la Figura 3.59 se muestran los resultados de estas pruebas fotocatalíticas. En ellas, es posible observar que, durante la primera hora de reacción fotocatalítica, los tres compuestos ( $\text{NaTaO}_3$  sol-gel  $600^\circ\text{C}$ , sol-gel  $800^\circ\text{C}$  y estado sólido) tienen el mismo comportamiento mostrando una pendiente pronunciada. Después de este tiempo, el compuesto sintetizado por estado sólido comienza a presentar un comportamiento diferente, disminuyendo su actividad fotocatalítica. Al final, después de 8 horas de reacción, este último presenta una degradación de aprox. 90%, mientras que los compuestos preparados por sol-gel alcanzan prácticamente el 100% de degradación.

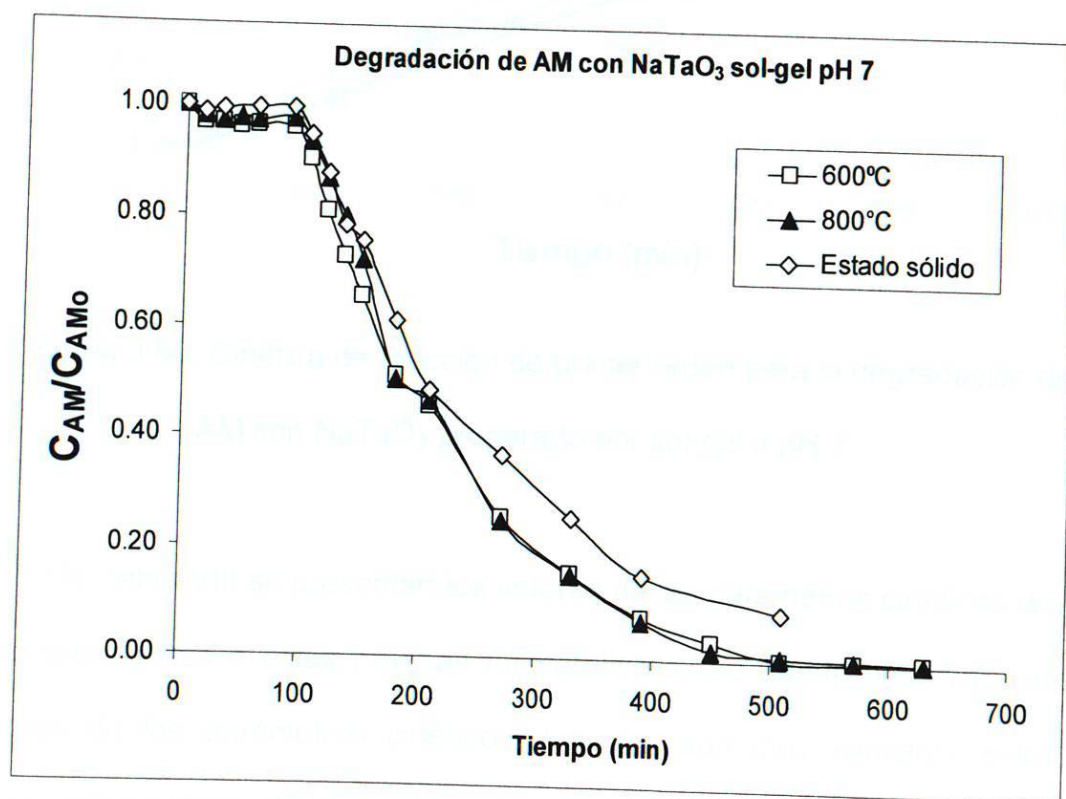


Figura 3.59. Degradación de AM con  $\text{NaTaO}_3$  preparado por sol-gel a pH 7.



Por otra parte, los resultados de la cinética de degradación para esta reacción mostraron que sigue un módulo de primer orden, similar al observado en todos los casos anteriores (ver Figura 3.60).

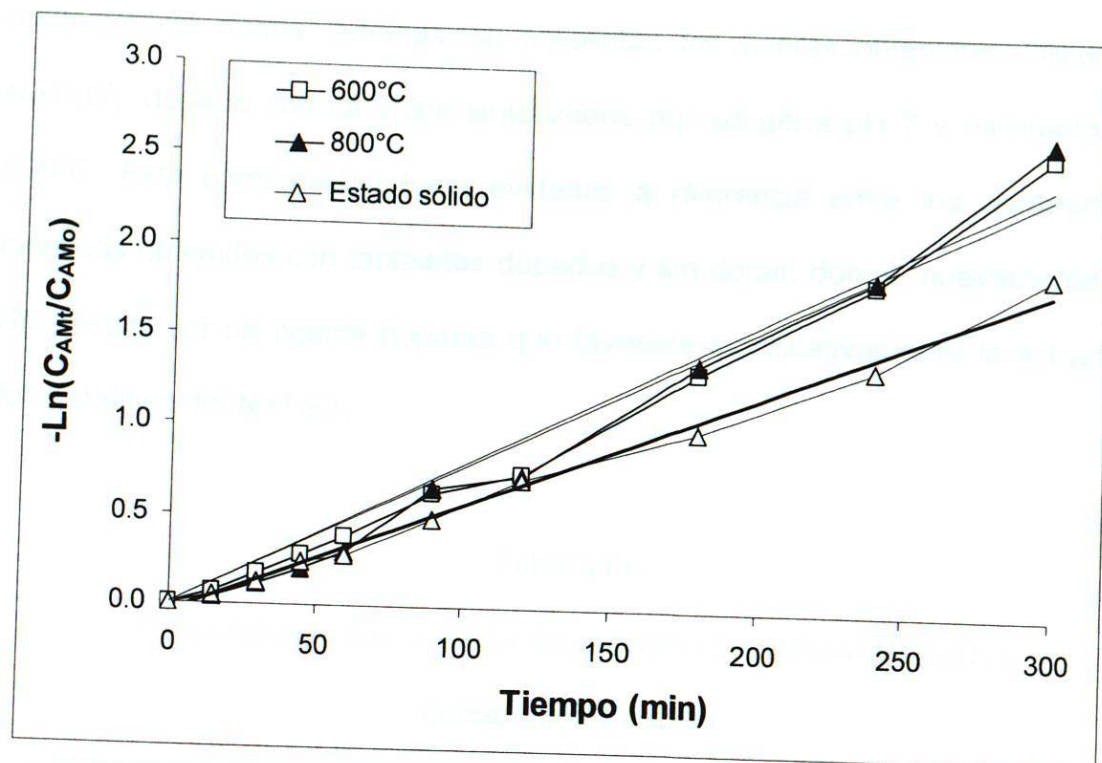


Figura 3.60. Cinética de reacción de primer orden para la degradación de AM con NaTaO<sub>3</sub> preparado por sol-gel a pH 7.

En la Tabla VIII se presentan los valores de los parámetros cinéticos,  $k$  y  $t_{1/2}$  correspondientes a estas pruebas fotocatalíticas. Se puede observar que los valores de los parámetros cinéticos,  $k$  y  $t_{1/2}$ , son muy similares entre los compuestos sintetizados por sol-gel. Estos resultados presentaron una pequeña diferencia en comparación con los obtenidos al dopar al tantalato de sodio con Sm y La, principalmente. Lo anterior se atribuyó, por un lado, a que presentan

valores de  $E_g$  un poco mayores; y por otro lado, a que los compuestos  $\text{NaTaO}_3$  sin dopar presentan la fase  $\text{NaTaO}_3$  pura y más cristalina. Esta situación se observa incluso satisfactoria para el  $\text{NaTaO}_3$ , preparado por estado sólido, el cual presentó menor actividad fotocatalítica; sin embargo, ésta sigue siendo relativamente buena. Además, se presentan los valores obtenidos utilizando  $\text{NaTaO}_3$ , dopado con La y Sm sintetizados por sol-gel a pH 7 y calcinados a  $600^\circ\text{C}$ . Esta comparación hace evidente la diferencia entre los parámetros cinéticos obtenidos con tantalatos dopados y sin dopar; donde, nuevamente, el Sm resulta ser un agente dopante que favorece significativamente la actividad fotocatalítica del  $\text{NaTaO}_3$ .

Tabla VIII

Parámetros cinéticos de la degradación de AM con  $\text{NaTaO}_3$  y dopado con La y Sm.

Compuesto	Método de síntesis	T, $^\circ\text{C}$	Parámetros cinéticos	
			$k$ , $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ , min
$\text{NaTaO}_3$	Sol-gel pH 7	600	0.0078	89
		800	0.0079	88
	Estado sólido	850	0.0059	117
La- $\text{NaTaO}_3$	Sol-gel pH 7	600	0.0084	83
Sm- $\text{NaTaO}_3$	Sol-gel pH 7	600	0.0106	65

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en la discusión de los resultados anteriormente presentados, se puede concluir lo siguiente:

- 1.- Mediante el método de síntesis sol-gel se logró obtener, por primera vez, las familias de óxidos  $\text{NaMO}_3\text{:A}$  ( $\text{M} = \text{Ta}$  y  $\text{Nb}$ ;  $\text{A} = \text{La}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Y}$ ) con estructura ortorrómbica a temperaturas bajas,  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . Estos óxidos corresponden a sólidos formados por nanopartículas con estructura tipo perovskita, los cuales presentaron tamaños menores que  $50\text{ nm}$ .
- 2.- Se determinó que la mejor eficiencia fotocatalítica en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos (azul de metileno y rodamina B) presentes en agua residual bajo radiación UV la presentan las nanopartículas de  $\text{NaTaO}_3\text{:A}$  ( $\text{A} = \text{Sm}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Nd}$  e  $\text{Y}$ ). Mientras que la familia de óxidos que contienen niobio,  $\text{NaNbO}_3\text{:A}$  ( $\text{A} = \text{Sm}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Nd}$  e  $\text{Y}$ ), presentaron una baja actividad fotocatalítica con valores de tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) mayores que 1000 minutos.



- 3.- La mejor eficiencia fotocatalítica la presentó el óxido semiconductor  $\text{NaTaO}_3\text{:Sm}$ , preparado por sol-gel y calcinado a  $600^\circ\text{C}$ , para degradar ambos compuestos orgánicos, RB y AM, bajo luz UV ( $t_{1/2} = 92$  min,  $t_{1/2} = 65$  min, respectivamente).
- 4.- Todos los óxidos preparados por sol-gel, dopados y sin dopar, presentaron altos valores de área superficial específica, los cuales fueron hasta 4 veces mayores a los presentados por los óxidos preparados por reacción en estado sólido.
- 5.- Se encontró que la presencia de pequeñas concentraciones de La, Sm, Nd e Y, tienen el efecto de retardar la cristalización de la fase  $\text{NaTaO}_3$  en el siguiente orden:  $\text{Sm} < \text{La} < \text{Nd} < \text{Y}$ . Adicionalmente, se detectó la presencia de una fase secundaria,  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ , la cual aparece en pequeña proporción.
- 6.- En el caso del óxido  $\text{NaTaO}_3\text{:Y}$  al parecer la presencia de la fase secundaria,  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ , favoreció la actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de azul de metileno si se compara con el rendimiento mostrado por el óxido  $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ .
- 7.- En general, la presencia del agente dopante (La, Sm, Nd e Y) favorece la actividad fotocatalítica de la fase  $\text{NaTaO}_3$  en la degradación de colorantes orgánicos, esto al ser comparados con la fase sin dopar sintetizados por sol-gel.

8.- Con la información obtenida no es posible determinar cuál de estos factores: altos valores de área superficial específica, la presencia de los dopantes, La, Sm, Nd e Y, la cristalinidad de la fase  $\text{NaTaO}_3$ , o los altos valores de  $E_g$ , es el que presenta la mayor influencia sobre la actividad fotocatalítica de las pruebas realizadas en este trabajo de tesis.

### **Recomendaciones:**

Para la preparación de los óxidos semiconductores por el método sol-gel es recomendable llevar la síntesis a pH neutro ( $\text{pH} = 7$ ). Además, para llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas de degradación de compuestos orgánicos es preferible adicionar una pequeña concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para favorecer la reacción de degradación. Los materiales semiconductores preparados por sol-gel podrían ser considerados buenos candidatos a ser utilizados en la reacción de conversión de agua en hidrógeno y oxígeno.

## REFERENCIAS

1. Biblioteca de libros electrónicos. Libros gratis - Julio Verne n.f., vista el 1 de noviembre de 2007, [http://es.geocities.com/biblio\\_e\\_verne/verne.html](http://es.geocities.com/biblio_e_verne/verne.html)
2. Perlman, H. – Servicio Geológico de los Estados Unidos y EPA 2007, *El ciclo del agua*, vista el 1 de noviembre de 2007, <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclespanish.html>
3. Enciclopedia Microsoft® Encarta® Online 2007, *Contaminación del agua*, vista el 1 de noviembre de 2007, [http://mx.encarta.msn.com/encyclopedia\\_761572857/Contaminaci%C3%B3n\\_del\\_agua.html](http://mx.encarta.msn.com/encyclopedia_761572857/Contaminaci%C3%B3n_del_agua.html)
4. Agencia EFE – Periodista Digital 2008, *Solo un 35% de las aguas residuales de México es tratada, según un instituto*, vista el 22 de marzo de 2008, [http://www.periodistadigital.com/ultima\\_hora/object.php?o=868491](http://www.periodistadigital.com/ultima_hora/object.php?o=868491)
5. INEGI 2008, *Plantas de tratamiento - aguas residuales industriales – 2000 – 2006 entidad federativa*, vista el 22 de marzo de 2008, <http://www.inegi.gob.mx/est/contenidos/espanol/rutinas/ept.asp?t=mamb20&s=est&c=6052>



6. Marsilli, A. - Tierramor 2005, *Tratamiento de aguas residuales*, vista el 1 de noviembre de 2007,  
<http://www.tierramor.org/Articulos/tratagua.htm>
7. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos – REMTAVARES 2007, *Sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de nutrientes. Reducción de la eutrofización*,  
<http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/archive/2007/05/10/65346.aspx>
8. Malato Rodríguez, S., Blanco Gálvez, J., Milow, B., Maldonado Rubio, M. I. y Richter, C. – Grupo Ecologista Mediterráneo, Infoagro Systems, S.L. n.f., *Tratamiento de plaguicidas de la agricultura intensiva almeriense mediante la tecnología de detoxificación solar*, vista el 1 de noviembre de 2007,  
[http://www.infoagro.com/hortalizas/Tecnologia\\_detoxificacion\\_Solar.htm](http://www.infoagro.com/hortalizas/Tecnologia_detoxificacion_Solar.htm)
9. Aitali, M. K. 2002, 'First World Wide Workshop for Junior Environmental Scientists', *Wastewater depollution by photocatalytic and biodegradation processes, Francia, 21-24 mayo*, Cereve, Francia, pp. 13-16, vista el 1 de noviembre de 2007,  
<http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/www-jes-2002/Aitali-Paper-2002.pdf>

10. Fuentes Díaz, M. – CONAGUA e IMTA 2007, *Identificación de sistemas terciarios para el tratamiento de aguas residuales*, vista el 22 de marzo de 2008,  
<http://www.conagua.gob.mx/Conagua/Espaniol/TmpContenido.aspx?Id=Medición%20de%20la%20Calidad%20del%20Agua|Unidades%20Autodidácticas|0|0|29|0|0>
11. Sanz, J. L. – Microbiología Ambiental, Universidad Autónoma de Madrid n.f., *El problema de los compuestos xenobióticos y recalcitrantes*, vista el 2 de abril de 2008,  
<http://www2.cbm.uam.es/jlsanz/docencia/default.htm>
12. Ercoreca, E. G. 2005, *El futuro del combustible de hidrógeno pasa por Canadá*, Edición Impresa – Empresas, Cinco días.com, vista el 27 de marzo de 2008,  
[http://www.cincodias.com/articulo/empresas/futuro/combustible/hidrogeno/pasa/Canada/cdscdi/20050302cdscdiemp\\_35/Tes/](http://www.cincodias.com/articulo/empresas/futuro/combustible/hidrogeno/pasa/Canada/cdscdi/20050302cdscdiemp_35/Tes/)
13. Shackelford, J. F. (1995), *Ciencia de Materiales para ingenieros*, Tercera edición, México, Pearson Education.
14. Smith, W. F. (1998), *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Tercera edición, España, McGraw Hill.

15. Subramanian, M., Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S. & Jayavel, R. (2008), 'Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of  $\text{TiO}_2$  films prepared by sol-gel process', *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12.
16. Rodríguez-González, V., Rodolfo Zanella, R., Del Ángel, G. & Ricardo Gómez, R. (2008), 'MTBE visible -light photocatalytic decomposition over  $\text{Au/TiO}_2$  and  $\text{Au/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sol-gel prepared catalysts' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 281, no. 1-2.
17. Radecka, M., Rekas, M., Trenczek-Zajac, A. & Zakrzewska, K. 'Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified  $\text{TiO}_2$  photoanodes in water photolysis' *Journal of Power Sources*, Article in Press, Corrected Proof.
18. Wawrzyniak, B. & Morawski, A. W. (2006), 'Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new  $\text{TiO}_2$  photocatalyst containing nitrogen' *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 62, no. 1-2.
19. Chakrabarti, S. & Dutta, B. K. (2004), 'Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using  $\text{ZnO}$  as semiconductor catalyst', *Journal of Hazardous Materials B*, vol. 112.



20. Thu, H. B., Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard C. & Herrmann J. M. (2005), 'From the fundamentals of photocatalysis to its applications in environment protection and in solar purification of water in arid countries', *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 31, No. 4-6.
21. Herrmann J. M. (1999), 'Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants', *Catalysis Today*, vol. 53, no. 1.
22. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. & Herrmann, J. M. (2001), 'Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water' *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, no. 2.
23. Ogurab, S., Kohnob, M., Satob, K. & Inoue, Y. (1997), 'Photocatalytic activity for water decomposition of RuO<sub>2</sub>-combined M<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (M = Na, K, Rb, Cs)', *Applied Surface Science*, vol. 121-122, no. 2.
24. Lin, H., Chen, Y. & Chen Y. (2007), 'Water splitting reaction on NiO/InVO<sub>4</sub> under visible light irradiation', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 1.
25. Jeong, H., Kim, T., Kim, D. & Kim, K. (2006), 'Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on NiO/Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Effect of preparation method', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 9.

26. Maeda, K., Saito, N., Lu, D., Inoue, Y. & Domen, K. (2007), 'Photocatalytic Properties of RuO<sub>2</sub>-Loaded-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Overall Water Splitting', *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 12.
27. Kadowaki, H., Saito, N., Nishiyama, H., Kobayashi, H., Shimodaira, Y. & Inoue, Y. (2007), 'Overall Splitting of Water by RuO<sub>2</sub>-Loaded PbWO<sub>4</sub> Photocatalyst with d<sup>10</sup>s<sup>2</sup>-d<sup>0</sup> Configuration', *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 1.
28. Kudo, A., Kato, H. & Nakagawa, S. (2000), 'Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on New Sr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity', *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 3.
29. Ishihara, T., Nishiguchi, H., Fukamachi, K. & Takita, Y. (1999), 'Effects of Acceptor Doping to KTaO<sub>3</sub> on Photocatalytic Decomposition of Pure H<sub>2</sub>O' *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 1.
30. Kato, H. & Kudo, A. (1999), 'Water splitting over NaTaO<sub>3</sub> photocatalyst' *Catalysis Letters*, vol. 58.
31. Kudo, A. & Kato, H. (2000), 'Effect of lanthanide-doping into NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts for efficient water splitting', *Chemical Physics Letters*, vol. 331.

32. Kato, H. & Kudo, A. (2001), 'Water Splitting into  $H_2$  and  $O_2$  on Alkali Tantalate Photocatalysts  $ATaO_3$  ( $A = Li, Na, \text{ and } K$ )', *J. Phys. Chem. B* vol. 105.
33. Kato, H. & Kudo, A. (2003), 'Photocatalytic water splitting into  $H_2$  and  $O_2$  over various tantalate photocatalysts', *Catalysis Today*, vol. 78, no. 1.
34. Kudo, A. (2006), 'Development of photocatalyst materials for water splitting', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no.2, pp. 197 – 202.
35. Kudo, A., Niishiro, R., Iwase, A. & Kato, H. (2007), 'Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts', *Chemical Physics*, vol. 339, no. 1-3.
36. Iwase, A., Kato, H. & Kudo, A. (2005), 'A novel photodeposition method in the presence of nitrate ions for loading of an iridium oxide cocatalyst for water splitting', *Chemistry Letters*, vol. 34, no. 7.
37. Kudo, A. (2007), 'Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting' *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14.



38. Hungria, T., Alguero, M., & Castro, A. (2006) "Synthesis of Nanosized (1-x)NaNbO<sub>3</sub>-xSrTiO<sub>3</sub> Solid Solution by Mechanochemical Activation, Processing of Ceramics, and Phase Transitions" *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 22.
39. Liu, J. W., Chena, G., Li, Z. H., & Zhang, Z. G. (2007), "Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO<sub>3</sub> and ANbO<sub>3</sub> (A = Na and K)", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 13.
40. Hua, C. & Teng, H. (2007), "Influence of structural features on the photocatalytic activity of NaTaO<sub>3</sub> powders from different synthesis methods" *Applied Catalysis A: General*, vol. 331, no. 1.
41. López Rodríguez, E. M. (2007), 'Estudio de las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de la familia de perovskitas ATaO<sub>3</sub> (A = Li, Na y K) y perovskitas laminares Sr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nb y Ta)' Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., México.
42. Torres-Martínez, L. M., Garza Tovar, L. L. & López, E. M. (2006), "Photocatalytic degradation of methylene blue in water by UV-irradiated ATaO<sub>3</sub> (A = Li, Na and K) sol-gel" *Ceramic Transactions Series*, vol.193.

43. Fisher, P. del Victorian Institute of Animal Science (1998), 'Rhodamine B As A Marker For The Assessment Of Nontoxic Bait Uptake By Animals', Vertebrate Pest Research Department, Australia, vista el 22 de marzo de 2007,  
<http://www.dpi.vic.gov.au/DPI/nrensr.nsf/LinkView/14649DD283403977CA256FB0001A87D04FA2C6963A507352CA256FCD0005E9C8>
44. Baker, J. T. – J. T. Baker (2001), *Material Safety Data Sheet MSDS No. R5400*, Canadá, vista el 22 de marzo de 2007,  
<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/r5400.htm>
45. Wilson, J.F. Jr., Cobb, E.D. & Kilpatrick, F.A. – Servicio Geológico de los Estados Unidos (1984), *Fluorometric procedures for dye tracing*, vista el 22 de marzo de 2007, <http://pubs.usgs.gov/twri/>
46. Merck KGaA, (2004), *Colorante para la tinción Tb fluorescente de frotis y cortes*, Darmstadt, Alemania.
47. Singh, D. K. & Ramalingam, M. S. - Indian Veterinary Research Institute and Government of India n. f., *Risk assessment of Rhodamine-B in export of turmeric from India to Europe*, vista el 2 de abril de 2008,  
[http://www.angrau.net/Workshop/Participants-Presnts/DK%20Singh,%20M%20S.%20Ramalingam/DKS\\_MSR.doc](http://www.angrau.net/Workshop/Participants-Presnts/DK%20Singh,%20M%20S.%20Ramalingam/DKS_MSR.doc).

48. Sudershan Rao, V. & Subba Rao, G. M. 2006, 'All the colours of food', Online edition of India's National Newspaper, vista el 1 de noviembre de 2007, <http://www.hindu.com/thehindu/mag/index.htm>
49. Gallo Mendoza, G. - PRAT-DNAyF-SSAGyF-SAGPyA-ME 2006, *Agroquímicos prohibidos o restringidos*, vista el 2 de abril de 2008, [http://www.sagpya.mecon.gov.ar/new/0-0/agricultura/otros/industriales/tabaco/publicaciones/agroquimicos\\_prohibidos\\_o\\_restringidos.pdf](http://www.sagpya.mecon.gov.ar/new/0-0/agricultura/otros/industriales/tabaco/publicaciones/agroquimicos_prohibidos_o_restringidos.pdf)
50. Medciclopedia - Instituto Químico Biológico 2004, vista el 22 de marzo de 2007, <http://www.iqb.es/diccio/r/ro.htm#rodamina>
51. Pedrique de Aulacio, M. & De Castro, N. (2003), 'Reacciones antígeno-anticuerpo', Universidad Central de Venezuela, Facultad de Farmacia, Departamento de Microbiología y Parasitología.
52. Martí Veciana, A. - Centro de Investigación y Asistencia Técnica (1979), 'Toma de muestras de estibamina', Ministerio de trabajo y asuntos sociales, INSHT, Barcelona, vista el 22 de marzo de 2007, [http://www.jmcprl.net/NTPs/@Datos/ntp\\_064.htm](http://www.jmcprl.net/NTPs/@Datos/ntp_064.htm)



53. Tripathi, M., Khanna, S. K. & Das, M. (2007), 'Surveillance on use of synthetic colours in eatables vis a vis Prevention of Food Adulteration Act of India', *Food Control*, vol. 18, no. 3.
54. Sola, F. – Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca (1994), Buenos Aires, Argentina, vista el 22 de marzo de 2007,  
[http://www.senasa.gov.ar/oldweb/marcolegal/Res\\_RY/ry\\_1122\\_94.htm](http://www.senasa.gov.ar/oldweb/marcolegal/Res_RY/ry_1122_94.htm)
55. Orozco, M., Barragán, V., Gallo, D. & Ortega, C. n.f., *Propiedades químicas de la eosina y el azul de metileno en la tinción celular vegetal*, vista el 2 de abril de 2008,  
[http://wwwprof.uniandes.edu.co/~infquimi/VI\\_feria/id57.htm](http://wwwprof.uniandes.edu.co/~infquimi/VI_feria/id57.htm)
56. Wikipedia n.f., *Azul de Metileno*, vista el 22 de marzo de 2007,  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Azul\\_de\\_metileno](http://es.wikipedia.org/wiki/Azul_de_metileno)
57. Sociedad de anestesiología del oeste bonaerense n.f., *Azul de Metileno*, vista el 2 de Abril de 2008,  
<http://www.saob.org.ar/index.php?operation=view&node=1>
58. Merck 2006, *Ficha de Datos de Seguridad*, vista el 22 de marzo de 2008,  
<http://assets.chemportals.merck.de/documents/sds/emd/esp/es/1592/159270.pdf>

59. West, A. R. (1984), *Solid State Chemistry and its Applications*, Norwich, John Wiley & Sons.
60. Klein, L. C. 1988, *Sol-gel Technology for films, fibers, performs, electronics and specialty shapes*, Estados Unidos, Noyes Publications.
61. Petrick Casagrande, S. & Castillo Blanco, R. (2005), 'Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas', *Revista de la Facultad De Ciencias de la Uni*, vol. 9, no. 1.
62. Brunauer, S., Emmett, P. & Teller, E. (1938), *Journal of American Chemical Society*, vol. 60, no. 309.
63. Schaffer, J. P., Saxena, A., Antolovich, S. D., Sanders Jr., T. H. & Warner, S. B. (2000), *Ciencia y Diseño de Ingeniería de los Materiales*, Compañía Editorial Continental, México.
64. Price, J., Smoot, R. C. & Smith, R. G. 1988, *Química: Un curso moderno*, Estados Unidos, Glencoe/McGraw-Hill.
65. Senthilkumaar, S., Porkodi, K., Gomathi, R., Geetha Maheswari, A. & Manonmani, N. (2006), 'Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution' *Dyes and Pigments*, vol. 69.

66. Levenspiel (1990), *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, México, Reverté.
67. ICDD database. PDF Maint V. 4 (2005)
68. Xu, J., Xue, D. & Yan, C. (2005), 'Chemical synthesis of  $\text{NaTaO}_3$  powder at low-temperature', *Materials Letters*, vol. 59.
69. Porob, D. G. & Maggard, P. A (2006), 'Flux syntheses of La-doped  $\text{NaTaO}_3$  and its photocatalytic activity', *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179.
70. He, Y., Zhu, Y. & Wu, N. (2004), 'Synthesis of nanosized  $\text{NaTaO}_3$  in low temperature and its photocatalytic performance', *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177.



## APÉNDICES

### REFINAMIENTO POR EL MÉTODO RIETVELD

Para determinar los parámetros de celda de los compuestos  $\text{NaTaO}_3$  dopados, se llevó a cabo el refinamiento Rietveld utilizando el software TOPAS RTM. Todos los picos fueron indexados en base a la celda ortorrómbica  $\text{NaTaO}_3$  con grupo espacial *Pcmn*,  $a = 5.5213 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.7952 \text{ \AA}$ , and  $c = 5.4842 \text{ \AA}$  [JCPDF 73-0878]. Como se puede observar en la siguiente tabla, los parámetros de celda experimentales para el  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, Sm, Nd e Y preparados por sol-gel son más pequeños que los obtenidos para los sintetizados por reacción en estado sólido.

Tabla IX

Parámetros de celda de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, Sm, Nd e Y preparados por sol-gel (SG) y estado sólido (ES).

Compuesto	Método de síntesis	Parámetros de celda				Rwp <sup>*</sup>
		a, Å	b, Å	c, Å	Volumen, Å <sup>3</sup>	
$\text{NaTaO}_3^*$	ES	5.52396(5)	7.79408(8)	5.48418(9)	236.11(7)	9.88
$\text{NaTaO}_3$	SG	5.51994(2)	7.79172(5)	5.48674(1)	235.98(4)	8.89
La/ $\text{NaTaO}_3$	ES	5.51759(6)	7.79030(1)	5.49081(9)	236.01(5)	10.09
La/ $\text{NaTaO}_3$	SG	5.51909(8)	7.79518(3)	5.48674(1)	236.05(2)	9.57
Sm/ $\text{NaTaO}_3$	ES	5.51697(2)	7.78963(1)	5.48397(3)	235.67(4)	10.64
Sm/ $\text{NaTaO}_3$	SG	5.52052(7)	7.79197(6)	5.48553(9)	235.96(4)	8.16
Nd/ $\text{NaTaO}_3$	ES	5.5201317	7.794619	5.4930498	236.35123	10.17
Nd/ $\text{NaTaO}_3$	SG	5.5179243	7.791936	5.4866274	235.89926	9.67
Y/ $\text{NaTaO}_3$	ES	5.5203049	7.7929538	5.488866	236.12817	10.26
Y/ $\text{NaTaO}_3$	SG	5.5216849	7.793808	5.487367	236.14858	9.48

\* Nota: En todas las muestras se detectó la presencia de  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ , la cual aparece en una proporción menor al 4% de acuerdo al refinamiento Rietveld.

Lo anterior se debe a que la estequiometría en todas las muestras es diferente debido a la volatilización de sodio durante su calcinación. Esta explicación concuerda con los análisis EDS realizados a algunas de las muestras, cuyos resultados se muestran a continuación:



Tabla X

Análisis EDS de  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La, Sm preparados por sol-gel a pH 7 (SG) y por estado sólido (ES).

Compuesto	Método de síntesis	Sodio 1%
$\text{NaTaO}_3^*$	ES	8.19
$\text{NaTaO}_3$	SG	8.69
La/ $\text{NaTaO}_3$	ES	7.75
La/ $\text{NaTaO}_3$	SG	7.85
Sm/ $\text{NaTaO}_3$	ES	7.39
Sm/ $\text{NaTaO}_3$	SG	7.66

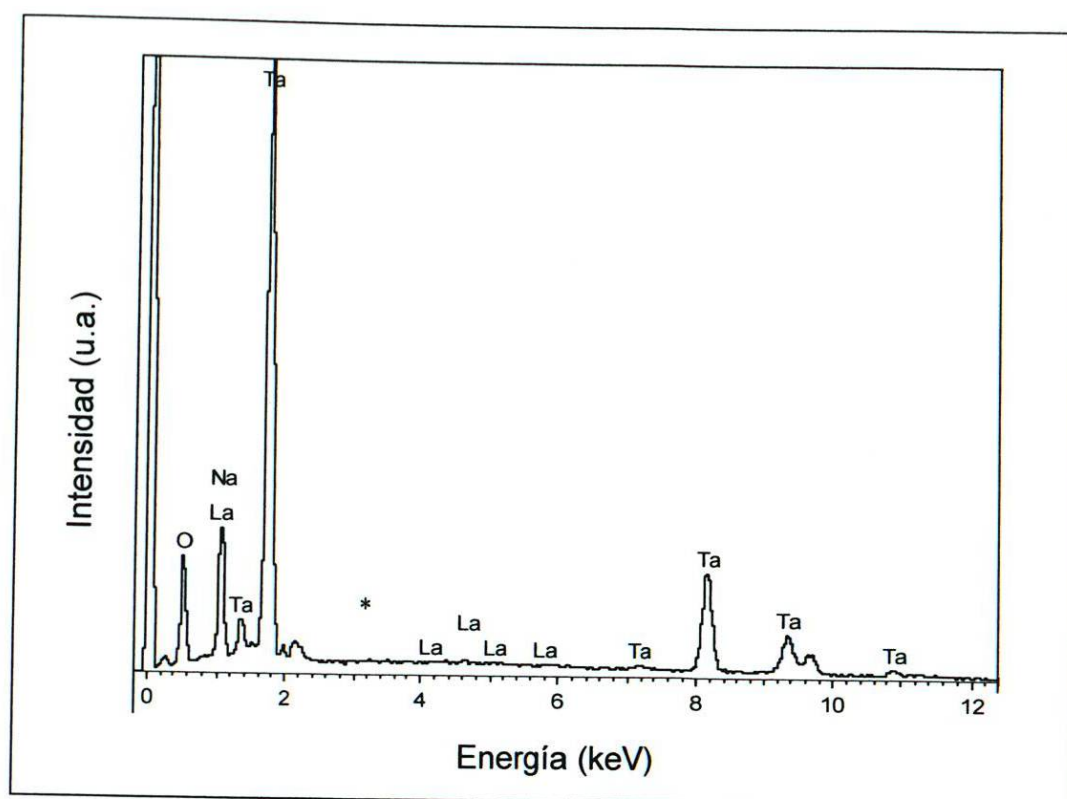
\* La cantidad de sodio en  $\text{NaTaO}_3$  debería ser 9.12%. En todos los casos hay volatilización de sodio.

Como puede apreciarse, en todos los casos se observaron diferencias entre el contenido de sodio de las muestras de  $\text{NaTaO}_3$ .

En la siguiente se muestra el espectro del análisis de EDS de la muestra  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La preparado por estado sólido. Se detectó la presencia de La en alta concentración, este resultado confirma la presencia del dopante como evidencia de la incorporación de este elemento en la estructura de  $\text{NaTaO}_3$ . Situación similar se observó en los espectros del resto de los compuestos. En todos los casos se detectó diferencias en la concentración del agente dopante. Esto puede ser debido a que en el método sol-gel se parte de una reacción en solución y la dispersión del Sm y La es más alta que en la reacción por estado sólido ya que la difusión de los iones es mucho más lenta,



situación que, como se mencionó anteriormente, concuerda con los resultados del análisis por EDS.



Espectro EDS para La-NaTaO<sub>3</sub> preparado por sol-gel a pH 7.

Aunque no es posible concluir que los óxidos de lantano y samario se hayan incorporado a la estructura de la perovskita formando una solución sólida. Las longitudes de enlace de ambos son mas grandes que el correspondiente de tántalo-oxígeno, por lo que en caso de una sustitución parcial en los sitios octaédricos, esperaríamos un aumento en el volumen de las celdas unitarias. Como esto no se observa, no podemos afirmar que estos óxidos están dentro de la misma, por lo que, probablemente se encuentren sobre la superficie del material.

## **RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO**

**María Elena Meza de la Rosa**

Candidata para el grado de Maestra en Ciencias  
con especialidad en Ingeniería Ambiental

**Título de la tesis:** "DEGRADACIÓN FOTOASISTIDA DE COLORANTES  
ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL USANDO MATERIALES  
CERÁMICOS AVANZADOS"

**Campo o rama profesional:** Química.

**Lugar y fecha de nacimiento:** Monterrey, N.L., 15 de junio de 1983.

**Nombre de los padres:** José de Jesús Meza y María Elena de la Rosa Puga.

### **Estudios:**

- 2000-2005 Facultad de Ciencia Químicas, UANL,  
Licenciada en Química Industrial,  
Titulada

### **Experiencia profesional:**

- Asistente de Investigación  
Departamento de Eco-materiales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de  
la Facultad de Ingeniería Civil, UANL  
Jefe de departamento: Dra. Leticia M. Torres Guerra.  
De agosto de 2005 a mayo de 2008

- Asistente de Investigación (prácticas profesionales)  
Laboratorio Central de CEMEX, Planta Monterrey, N.L.  
Responsable de proyecto: M.C. Ana Luisa Muñoz.  
De febrero de 2005 a mayo de 2005
- Servicio Social  
Laboratorio del Doctorado de Materiales,  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL  
Responsable de proyecto: Dr. Juan Antonio Aguilar Garib.  
De agosto de 2004 a febrero de 2005

### **Artículos publicados:**

1. Leticia M. Torres-Martínez, Lorena L. Garza-Tovar, M. Elena Meza-de la Rosa, A. Martínez de la Cruz and Arquímedes Cruz-López. Photocatalytic Activity of Doped  $\text{NaTaO}_3$  and  $\text{NaNbO}_3$ : (Y, La, Nd, Sm) Sol-Gel on degradation of Rhodamine B by UV irradiation. *Materials Science Forum*, 544-545, 103-106 (2007).
2. Leticia M. Torres-Martínez, Arquímedes Cruz-López, Isaías Juárez Ramírez and M. Elena Meza-de la Rosa. UV-Photocatalytic Performance on Methylene Blue by  $\text{NaTaO}_3$  Doped with Sm and La; Enviado a la revista *Journal of Hazardous Materials* (2008).

### **Congresos Internacionales:**

1. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT 2008) que se celebrará en Benalmádena-Costa, Málaga (España), entre los días 22 y 27 de junio de 2008.
2. The Second International Workshop for R&D Networking Among Korea and Mexico in Ecomaterials Processing. 12-13 de enero de 2008, celebrado en la ciudad de Gyungpodae, Corea del Sur.
3. Fourth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Technology Nanotech 2007. 12-14 de noviembre de 2007, celebrado en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UANL.
4. XVI International Materials Research Congress 2007. 24-28 de octubre de 2007, celebrado en Cancún, Quintana Roo.
5. The 8th International Symposium on Eco-Materials processing and Design ISEPD 2007. 4-8 de enero de 2007, celebrado en la ciudad de Kitakyushu, Japón.



6. First International Workshop for R & D Networking among Mexican and Korean Universities in Eco-materials Processing. Enero 2007, celebrado en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México.
7. Third International Symposium on Hybridized Materials with Super-Functions. Diciembre de 2006, celebrado en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México.

